JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE CHEMIE

11975-9

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 65.

LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des fünfundsechzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(9. Januar 1902.)

Seite

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität zu Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren; von Th. Curtius. (XXV. Abhandlung.)

10. Heinrich Thyssen: Das Hydrazid der α-Thiophencarbonsäure 1

11. Robert Leimbach: Das Hydrazid der Brenzschleimsäure. (XXVI. Abhandlung) 20

O. Hesse: Ueber Laudanin 42

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

87. Dimitrius Marko: Ueber den fünfatomigen Alkohol aus Diallylpropylcarbinol 45

Zweites Heft.

(23. Januar 1902.)

Mittheilungen aus dem technisch-chemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

R. Gnehm und L. Veillon: Zur Kenntniss des m-Oxyphenyl-p-tolylamins 49

J. Troeger und F. Hurdelbrink: Ueber in p-Stellung monohalogensubstituirte arylthiosulfonsaure Salze 82

O. Hesse: Zur Kenntniss des Ecgonins 91

Dr. Hähle: Ueber Guajacolsulfonsäure 95

Drittes und viertes Heft.

(27. Februar 1901.)

Seite

Mittheilungen aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Studien über Hydrazoverbindungen; von B. Rassow.

III. B. Rassow und K. Rülke: Ueber die Einwirkung des Hydrazobenzols und seiner Substitutionsprodukte auf Aldehyde 97

E. Bamberger und E. W. Wheelwright: Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther, Acetessigsäure und „Benzolazoacetessigäther" 123

E. Bamberger und H. Witter: Ueber Formazylphenylketon 139

G. Schultz und M. Tichomiroff: Ueber einige Isomere der Ericabase 150

L. Marchlewski: Zur Chemie des Chlorophylls 161

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alex. Saytzeff zu Kasan.

88. A. Petschnikoff: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf das aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol gewonnene Glycerin 168

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

A. Klages: Ueber das Nitril der Aminoessigsäure . . 188

G. Ponzio: Ueber die Reduction der primären Dinitrokohlenwasserstoffe mit Aluminiumamalgam 197

Fünftes und sechstes Heft.

(27. März 1902.)

J. Kondakow: Synthesen unter Einwirkung von Zinkchlorid in der hydroaromatischen Reihe 201

Mittheilungen aus W. Staedel's Laboratorium, Technische Hochschule zu Darmstadt.

I. Methylirung der Nitrotoluidine.

Alexander v. Tatschaloff: Methylirung des o-Nitro-o-toluidins 239

Ad. Haibach: Methylirung des o-Nitro-p-toluidins . . 246

II. S. Schliom: Bildung quaternärer aromatischer Basen 252

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLVIII. R. von Walter und W. Raetze: Zur Kenntniss des p-Chlorbenzaldehyds 258

L. Berend und F. Heymann: Ueber m-Dinitroacetophenon und seine Derivate. 1. Mittheilung 290

Seite

Th. Wohlfahrt: Ueber die elektrochemische Reduction von 2,2-Dinitrodiphenyl zu Phenazon und einige Derivate des Phenazons 295

Herman Decker: Ueber Nitrochinoline und Nitrocarbostyrile. (Fortsetzung) 300

H. Brunner: Ueber Isosalicylsäure 304

Siebentes und achtes Heft.

(18. April 1902).

Mittheilungen aus W. Staedel's Laboratorium, Technische Hochschule zu Darmstadt.

III. Diphenylmethan- und Benzophenonderivate. 1. Abhandlung.

Karl Schorlemmer: Darstellung des s-o-p-Dinitrodiphenylmethans 305

A. v. Tatschaloff: Darstellung des o-Nitrobenzophenons 308

Otto Benöhr: s-o-p-Diamidobenzophenon 310

Victor Wagner: s-o-p-Dioxydiphenylmethan . . . 313

IV. Diphenylmethan- und Benzophenonderivate. 2. Abhandlung.

KarlSchnitzspahn:Uebers-Di-o-dinitrodiphenylmethan 315

W. Bertram: Ueber Di-o-dinitrodiphenylmethan und Di-o-dinitrobenzophenon 327

Emil Erlenmeyer jun.: Ueber die sogenannte Theorie der Partialvalenzen 346

Gustav Heller und Wilhelm Bauer: Ueber die Entschweflung von Aryldithiocarbamaten 365

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

13. August Klages: Synthese von Pyrazolen aus 1,3-Diketonen und Diazoessigester 387

14. August Klages: Ueber symm. und asymm. Triäthylbenzol 394

Neuntes und zehntes Heft.

(6. Mai 1902.)

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

XLIX. Hans Mehner: Ueber die Kuppelung der Toluidine mit Diazoverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntniss der Diazoaminoverbindungen 401

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Univ. Erlangen.

M. Busch und E. Lingenbrink: Ueber die Grenzen der Bildung cyklischer Dithiokohlensäureester . . . 473

Seite

R. von Walther: Untersuchungen über die Reactionsfähigkeit der Alkyloxysäuren 479

Elftes Heft.

(30. Mai 1902.)

W. Böttger und A. Kötz: Zur Kenntniss der Reaction zwischen Chloralhydrat und Alkali 481

Joachim Biehringer und Wassil Topaloff: Ueber Thiopyronin. (Erster Theil) 499

W. v. Tiesenholt: Ueber die Zusammensetzung des Chlorkalks. (Erste Mittheilung) 512

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

L. Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters und seiner Abkömmlinge; mitgetheilt von E. v. Meyer.

1. A. Friessner: Zur Entstehung des Acetessigesters 528
2. Th. von Findeisen: Einwirkung von p-Toluolsulfonchlorid auf Natriumacetessigester 529
3. Alfr. Friessner: Ueber einen neuen Diacetylbernsteinsäureester 532

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LI. Hans Mehner: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester 533

R. Engelhardt: Notiz über einige Säurederivate des 2,3-Methoxynaphtols 536

Zwölftes Heft.

(12. Juni 1902.)

O. Hesse: Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile. (Siebente Mittheilung) 537

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

15. August Klages und W. Storp: Ueber den Einfluss von Alkylgruppen auf die Reactionsfähigkeit halogenirter Benzole 564

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LII. Joh. Pinnow: Ueber die Reduction aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure 579

O. Wallach: Zur Geschichte des Fenchens. Eine Antwort an Herrn Kondakow 586

P. Fritzsche: Zur Alkoholsynthese 597

Berichtigungen 600

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXV. Abhandlung.

10. Das Hydrazid der α-Thiophencarbonsäure;

von

Heinrich Thyssen.[1])

Da nach den bisherigen Untersuchungen[2]) die Darstellung von Thiophenamin aus Nitrothiophen fast unüberwindliche Schwierigkeiten geboten hatte, veranlasste mich Herr Geheimrath Curtius, den Versuch zu machen, in der α-Thiophencarbonsäure nach der sogenannten „Azidmethode" Carboxyl durch Amid zu ersetzen, um auf diesem Wege zum α-Thiophenamin zu gelangen:

$$\underset{\text{Ester}}{C_4H_3S.CO_2R} \longrightarrow \underset{\text{Hydrazid}}{C_4H_3S.CONHNH_2} \longrightarrow \underset{\text{Azid}}{C_4H_3S.CON_3}$$

$$\underset{\text{Urethan}}{C_4H_3S.NHCO_2R} \longrightarrow \underset{\text{Amin.}}{C_4H_3S.NH_2}$$

Dieser Weg war zur Bildung von Thiophenamin um so interessanter zu beschreiten, als die Stellung der Nitrogruppe in dem durch Einwirkung von Salpetersäure auf Thiophen unmittelbar erhaltenen Nitrothiophen nicht mit Sicherheit bekannt

---

[1]) Vgl. H. Thyssen: „Ueber das Hydrazid der α-Thiophencarbonsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1899. Druck von Th. Wiese.

[2]) Ber. 18, 1491, 2316.

ist[1]), bei der Reduction des letzteren Körpers daher auch ein Thiophenamin zweifelhafter Constitution erhalten werden musste. Ein solcher Zweifel war aber, wenn man z. B. von der α-Thiophencarbonsäure ausging, bei der Umwandlung dieser Säure in das Amin ausgeschlossen: es konnte hier nur ein α-Thiophenamin entstehen.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, erlitt aber auch auf diesem Wege das aus dem Urethan $C_4H_3S.NHCO_2R$, oder dem entsprechenden Harnstoff durch Hydrolyse auszuspaltende α-Thiophenamin stets tief eingreifende Zersetzung, so dass man nach den vorliegenden Untersuchungen diesem Körper wohl nur eine derartig geringe Widerstandsfähigkeit gegen Säuren wie Alkalien zuschreiben muss, dass an der Möglichkeit einer Isolirung, jedenfalls aber an einer ergiebigen Darstellung desselben wohl überhaupt gezweifelt werden darf.

Andererseits aber geht aus den Untersuchungen des Thiophencarbonhydrazids und seiner Derivate wieder die ungemeine Analogie mit den entsprechenden Benzolabkömmlingen, namentlich in physikalischer Beziehung hervor, wie aus der folgenden Tabelle für beide Körperarten am besten ersichtlich ist.

Vergleich zwischen Benzolcarbonsäurehydrazid und α-Thiophencarbonsäurehydrazid und deren Abkömmlingen.

Benzolcarbonsäure.	α-Thiophencarbonsäure.
$C_6H_5CONHNH_2$. Benzhydrazid. Schmelzp. 112,5°. Leicht löslich in heissem Wasser.	$C_4H_3SCONHNH_2$. α-Thiophencarbonsäurehydrazid. Schmelzp. 136°, leicht löslich in heissem Wasser.
$C_6H_5CONHNH_2$, HCl. Salzsaures Benzhydrazid. Schmelzp. 185°, unter Gasentwicklung.	$C_4H_3SCONHNH_2$, HCl. Salzsaures α-Thiophensäurehydrazid. Schmelzp. 247°, unter Gasentwicklung.
$C_6H_5CONHNCHC_6H_5$. Benzalbenzhydrazid. Schmelzp. 202°; unlöslich in Wasser.	$C_4H_3SCONHNCHC_6H_5$. Benzalthiophensäurehydrazid. Schmelzp. 177°; unlöslich in Wasser.
$C_6H_5CONHNCHC_6H_4(OH)$. Oxybenzalbenzhydrazid. Schmelzp. 182°; gelblich weisse Nadeln, unlöslich in Wasser.	$C_4H_3SCONHNCHC_6H_4(OH)$. Oxybenzalthiophensäurehydrazid. Schmelzp. 176°; gelblich weisse Nadeln, unlöslich in Wasser.

[1]) Ber. 17, 264.

$C_6H_5CONHNCCH_3CH_2COOC_2H_5$. Acetessigesterbenzhydrazid.
Konnte nicht rein erhalten werden.

$C_6H_5CONHNC(CH_3)_2$. Acetonbenzhydrazid.
Schmelzp. 142°; farblose Krystalle, leicht in die Componenten spaltbar.

$C_6H_5CONHNHCOCH_3$. Acetylbenzhydrazid.
Schmelzp. 170°.

$C_6H_5CONHNHCOC_6H_5$. symm. Dibenzoylhydrazin.
Schmelzp. 233°; weisser, schwammiger, fein krystallinischer Niederschlag.

$C_6H_5CONNaNH_2$ (?). Natriumbenzhydrazid.
Gelber Körper, leicht zersetzlich.

$C_6H_5CON_3$. Benzazid.
Schmelzp. 29°—30°. In Wasser unlöslich. Angreifender Geruch.

$C_6H_5CONHC_6H_5$. Benzolcarbonsäureanilid.
Schmelzp. 160°—161°.

$C_6H_5NHCONHC_6H_5$. Diphenylharnstoff.
Schmelzp. 235°. Farblose prismatische Krystalle. In Wasser sehr schwer löslich.

$C_6H_5NHCOOC_2H_5$. Phenylurethan.
Schmelzp. 51°—52°. Farblose Täfelchen. Unlöslich in Wasser.

$C_4H_3SCONHNCCH_3CH_2COOC_2H_5$. Acetessigesterthiophensäurehydrazid.
Schmelzp. 112°.

$C_4H_3SCONHNC(CH_3)_2$. Acetonthiophensäurehydrazid.
Schmelzp. 108°; farblose Krystalle, leicht in die Componenten spaltbar.

$C_4H_3SCONHNHCOCH_3$. Acetylthiophensäurehydrazid.
Schmelzp. 172°.

$C_4H_3SCONHNHCOC_6H_5$. Benzoylthiophensäurehydrazid.
Schwammiger Niederschlag.

$C_4H_3SCONHNHCOC_4H_3S$. Sym. Dithiophensäurehydrazid.
Schmelzp. 262°.

$C_4H_3SCONNaNH_2$ (?). Natriumthiophensäurehydrazid.
Schmelzp. 260°, unter Zersetzung. Gelber Körper, leicht zersetzlich.

$C_4H_3SCON_3$. Thiophensäureazid.
Schmelzp. 37°. Etwas in Wasser löslich. Angreifender Geruch.

$C_4H_3SCONHC_6H_5$. Thiophencarbonsäureanilid.
Schmelzp. 140°. Glänzende Blättchen.

$C_4H_3SNHCONHC_4H_3S$. Dithienylharnstoff.
Schmelzp. 224°, unter Zersetzung; etwas violett gefärbte Nädelchen. In Wasser schwer löslich.

$C_4H_3SNHCONHC_6H_5$. Phenylthienylharnstoff.
Schmelzp. 215°, unter Zersetzung. Weisse Nädelchen. Sehr schwer in Wasser löslich.

$C_4H_3SNHCOOC_2H_5$. Thienylurethan.
Schmelzp. 48°. Weisse Nädelchen. Fast unlöslich in Wasser.

Zur Darstellung des Thiophencarbonsäurehydrazids wurde die als Ausgangsmaterial verwendete α-Thiophensäure esterificirt.

Aus dem Thiophencarbonsäureester erhielt ich durch Kochen mit Hydrazinhydrat glatt und leicht das gut krystallisirende Thiophencarbonsäurehydrazid, $C_4H_3SCONHNH_2$.

Schüttelt man das in absolutem Alkohol gelöste Hydrazid mit viel ätherischer Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure α-Thiophencarbonsäurehydrazid, $C_4H_3SCONHNH_2$, HCl aus.

Fügt man zu dem salzsauren Salz Natriumnitrit in der berechneten Menge, so entsteht das krystallisirte Thiophensäureazid, $C_4H_3SCON_3$.

Letzteres entsteht in noch besserer Ausbeute, wenn man das Hydrazid mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und mit Schwefelsäure ansäuert.

Durch Kochen mit absolutem Alkohol geht Thiophensäureazid in Thienylurethan, $C_4H_3SNHCO_2C_2H_5$, über.

Durch Kochen des Thiophensäureazids mit Wasser entsteht der unlösliche Dithienylharnstoff, $C_4H_3SNHCONHSC_4H_3$.

Bei dem Versuch, das Thienylurethan mit Salzsäure zu spalten, erhielt ich statt der zu erwartenden Aminbase stets Zersetzungsprodukte. Selbst bei sehr niedrigen Temperaturen wurde der Thiophenkern angegriffen, indem sich stets Schwefel abschied. Auch Versuche, das Urethan mit sehr verdünnter Salzsäure, alkoholischer Salzsäure und Schwefelsäure unter Erhaltung der offenbar sehr unbeständigen Aminbase zu spalten, blieben erfolglos. Die Lösungen, welche die Base enthalten mussten, gaben diazotirt niemals mit Resorcin u. s. w. mehr Andeutungen von Farbstoffbildung.

Zur Charakterisirung des Thiophenmonocarbonsäurehydrazids wurden Condensationsprodukte mit Aldehyden, Ketonen und Säurechloriden dargestellt. Benzalthiophenmonocarbonsäurehydrazid, $C_6H_5CH:NNHCOC_4H_3S$, und o-Oxybenzalthiophencarbonhydrazid, $C_6H_4(OH)CH:NNHCOC_4H_3S$, entstehen glatt durch Schütteln der wässrigen Hydrazidlösung mit Benzaldehyd.

Die Ketonverbindungen entstehen weniger leicht. Acetessigesterthiophensäurehydrazid, $C_4H_3SCONHN:C(CH_3)CH_2CO_2C_2H_5$,

wird durch Auflösen des Thiophensäurehydrazids in Acetessigester gebildet. Bei der Darstellung der Acetonverbindung, $C_4H_3SCONHN:C(CH_3)_2$, muss man vor allen Dingen zu grosse Wärme und Anwesenheit von Wasser vermeiden, da sonst der neue Körper wieder in seine Componenten gespalten wird.

Die Benzoylverbindung, $C_4H_3SCONHNHCOC_6H_5$, und die Acetylverbindung, $C_4H_3SCONHNHCOCH_3$, konnten ebenfalls dargestellt werden.

Behandelt man Thiophensäurehydrazid mit alkoholischer Jodlösung, so entsteht in der bekannten Weise, wenn auch in schlechter Ausbeute, das symmetrische Thiophensäuredihydrazin, $C_4H_3SCONHNHCOSC_4H_3$.

Wird Natrium und Thiophensäurehydrazid in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit viel trocknem Aether versetzt, so entsteht Natriumthiophensäurehydrazid, $C_4H_3SCONNaNH_2$.

Experimentelles.

α-Thiophensäureäthylester, $C_4H_3S.CO_2C_2H_5$.

Zunächst wurde Jodthiophen nach der Methode von V. Meyer und H. Kreis[1]) bereitet. Eine bessere Ausbeute erhielt ich, wenn zu etwa 40 Grm. gelbem Quecksilberoxyd und 25 Grm. reinem Thiophen — dasselbe braucht nicht, wie angegeben[2]), verdünnt zu werden — allmählich Jod gegeben wurde. Anfangs tritt heftige Reaction ein, und man thut gut, den Kolben mit einem weiten Steigrohr zu versehen, durch welches man das Jod einführt. Nachdem man alles Jod zugegeben hat, saugt man vom Jodquecksilber ab, schüttelt mehrmals mit Aether aus und destillirt nach Verdunsten des Aethers die vereinigten Filtrate im Vacuum. Das im Aether etwas lösliche Jodquecksilber schadet bei einer Destillation im Vacuum nicht, während es bei einer Destillation unter gewöhnlichem Druck zuweilen zerstörend auf das Jod-

---

[1]) Ber. 17, 1558.

[2]) V. Meyer, Die Thiophengruppe, 93.

thiophen einwirkt. Bei 15 Mm. Druck geht das Jodthiophen constant bei 73° als wasserhelles Oel über, das man im Dunkeln unverändert aufheben kann. Ausbeute aus 25 Grm. Thiophen 40 Grm. Jodthiophen, entsprechend 64 % der Theorie.

Jodthiophen wurde nach den Angaben von R. Nahnsen[1]) auf Thiophensäureester weiter verarbeitet.

Nach meinen Erfahrungen säuert man dabei zweckmässig den erhaltenen braunen Kuchen, ehe man ihn mit Wasserdampf behandelt, mit verdünnter Essigsäure an, damit nicht Natriumhydroxyd verseifend auf den Ester wirkt. Auch ist es aus demselben Grunde vortheilhaft, möglichst trocknes Natriumamalgam zu verwenden. Nahnsen hat keine Ausbeuten angegeben: die meinigen waren schlecht, indem ich trotz der zuletzt genannten Vorsichtsmassregeln aus 50 Grm. Jodthiophen nie mehr wie 4—5 Grm. Ester bekam. Ich habe daher die Thiophencarbonsäure aus dem Propiothienon, $C_4H_3S.CO.CH_2CH_3$, weiterhin dargestellt.

Letzteres ist aus Thiophen und Propionylchlorid von Krekeler[2]) gewonnen worden. Ich habe nach diesem Verfahren ebenfalls gute Ausbeuten erhalten. Propiothienon siedet unter 20 Mm. Druck bei 116°.

Durch Oxydation geht Propiothienon ziemlich glatt in α-Thiophensäure, $C_4H_3S.COOH$, über.[3]) Ich fand, dass die Umsetzung sich am günstigsten gestaltet bei einer Temperatur zwischen 30° und 40° durch Einwirkung einer 1 procent. alkalischen Permanganatlösung. Unter Umrühren lässt man in die mit einigen Cubikcentimetern Natronlauge alkalisch gemachte Mischung von $^1/_2$ Liter Wasser und der berechneten Menge Propiothienon allmählich die 1 procent. Permanganatlösung einfliessen. Ich wendete auf 5 Grm. Keton 12 Grm. Permanganat und 500 Grm. Wasser an. Man filtrirt vom Braunstein ab, säuert die bis auf ein kleines Volumen eingedampfte Lösung an und saugt die sich abscheidende Säure ab. Im günstigsten Falle wurden aus 5 Grm. Propiothienon 3 Grm. Säure erhalten.

---

[1]) Ber. 17, 2192. [2]) Das. 19, 677; 17, 2643.
[3]) Das. 20, 518.

α-Thiophensäureäthylester gewann ich glatt, indem die so erhaltene Säure in absolutem Alkohol gelöst und unter Erwärmung am Rückflusskühler in die Flüssigkeit Salzsäure eingeleitet wurde. War die alkoholische Lösung gefärbt, so wurde nach dem Abdampfen des Alkohols der Ester mit Wasserdampf behandelt. Er ging fast farblos, unzersetzt als helles Oel über. Nach dem Aussalzen, Ausäthern und Trocknen wurde fractionirt. Unter 25 Mm. Druck ging der Ester bei 115° constant über. Durch diese Methode der Esterdarstellung erhielt ich bessere Ausbeute als nach der von E. Fischer[1]) angegebenen Darstellungsweise, welche ebenfalls erprobt wurde.

α-Thiophencarbonsäurehydrazid, $C_4H_3S.CONHNH_2$.

In einem mit Rückflusskühler versehenen Erlenmeyerkölbchen werden 5 Grm. reines Hydrazinhydrat erhitzt. Dazu lässt man tropfenweise 10 Grm. Ester fliessen, und zwar wartet man mit Hinzufügen neuer Mengen, bis der Ester sich in dem bei der Reaction freiwerdenden Alkohol ganz gelöst hat. Ist aller Ester hinzugefügt, so kocht man noch einige Stunden lang am Rückflusskühler. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt des Kolbens zu einem Krystallkuchen, welcher zerrieben, abgesaugt und mit wenig Alkohol und Aether nachgewaschen wird. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade unter Hinzufügen einiger Tropfen Hydrazinhydrat concentrirt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit aufs neue zu einer Krystallmasse. Die Ausbeute an reinem Hydrazid betrug bis zu 91 %. Das Hydrazid wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,1508 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2344 Grm. CO_2 und 0,0622 Grm. H_2O, entsprechend 0,06393 Grm. C und 0,00691 Grm. H.

0,1314 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 22,9 Ccm. N bei 17,5° und 746 Mm., entsprechend 0,02601 Grm. N.

0,1224 Grm. mit NO_2H im Rohr erhitzt und mit $BaCl_2$ gefällt, gaben 0,2028 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02786 Grm. S.

---

[1]) Ber 28, 3252.

Berechnet auf $C_5H_6ON_2S$:			Gefunden:
C_5	= 60	= 42,25	42,40 %
H_6	= 6	= 4,23	4,58 „
N_2	= 28	= 19,72	19,80 „
S	= 32	= 22,54	22,76 „
O	= 16	= 11,26	10,46 „
	142	100,00	100,00 %.

α-Thiophenmonocarbonsäurehydrazid krystallisirt aus Wasser in langen, derben Nadeln, die bei 136° schmelzen. Ist die Lösung sehr concentrirt, so erstarrt sie zu einem Krystallbrei. Aus verdünnter, wässriger Lösung fallen schuppenförmige Krystalle aus. Diese Krystalle sehen jedoch immer etwas gefärbt aus, während das Rohprodukt farblos ist. Es hängt dieses wohl mit einer theilweisen Zersetzung durch Wasser zusammen, da sich beim Kochen mit letzterem immer in geringer Menge eine schwarze Masse auf der Oberfläche absetzte. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt α-Thiophensäurehydrazid in langen derben Nadeln, aus Benzol in kleinen haarförmigen Nädelchen aus. Ebenso krystallisirt es aus Xylol in prachtvollen Nadeln. α-Thiophensäurehydrazid ist in kaltem absolutem Alkohol leicht löslich, besser noch in der Wärme, in heissem Benzol und heissem Wasser ebenfalls leicht löslich, wenig jedoch in kaltem Aether und in kaltem und warmem Ligroïn; in warmem Aether ist es etwas löslich.

40 Theile Wasser lösen etwa 1 Theil Hydrazid bei 18° bis 19° auf.

Das Hydrazid reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung jedoch erst nach längerem Erwärmen. Beim Kochen mit concentrirten Säuren und Alkalien spaltet sich das Hydrazid: es zerfällt in seine Componenten Thiophensäure und Hydrazin.

Salzsaures Thiophensäurehydrazid, $C_4H_3S.CONHNH_2$, HCl.

Thiophensäurehydrazid wird in wenig absolutem Alkohol gelöst. Diese Lösung wird mit viel trockner ätherischer Salzsäure geschüttelt. Nach einiger Zeit scheidet sich in der Kälte das salzsaure Salz als schwammige Masse ab. Man

filtrirt, wäscht mit wenig ätherischer Salzsäure nach und trocknet im Vacuum über Kali und Schwefelsäure. Es ist vor allen Dingen nöthig, dass die ätherische Salzsäure möglichst trocken ist, da bei Anwesenheit von wenig Wasser die Reaction nicht gelingt, oder doch nur schlechte Ausbeuten liefert. Bei Anwendung ganz trockner Lösungen erhielt ich 86 % Ausbeute. Aus absolutem Alkohol schied sich das Salz bei längerem Einleiten von Salzsäure in einer Kältemischung in schönen feinen Nädelchen aus.

0,2474 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33,4 Ccm. N bei 18° und 759 Mm., entsprechend 0,03852 Grm. N.

0,1961 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1601 Grm. AgCl, entsprechend 0,0396 Grm. Cl.

Berechnet für $C_5H_7ON_2ClS$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 15{,}68$	15,57 %
$Cl = 35{,}5 = 19{,}89$	20,19 „ .

Salzsaures α-Thiophensäurehydrazid krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen Nädelchen, welche bei 247° unter Stickstoffentwicklung schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser ebenso in siedendem absolutem Alkohol, nicht löslich in Aether und in Benzol.

Benzalthiophensäurehydrazid, $C_4H_3S.CONHN:CHC_6H_5$.

Aequimolekulare Mengen Thiophensäurehydrazid und Benzaldehyd werden in wässriger Lösung längere Zeit durchgeschüttelt. Die Benzaldehydverbindung scheidet sich als farblose Masse ab. Diese wird abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Benzalthiophensäurehydrazid krystallisirt in schönen, feinen, glänzenden Nädelchen, die bei 177° schmelzen.

0,1048 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11,2 Cm. N bei 20° und 753 Mm., entsprechend 0,01269 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}ON_2S$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 12{,}17$	12,11 %.

Die Benzalverbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Durch verdünnte Säuren wird sie nicht, durch concentrirte leicht in ihre Componenten gespalten.

o-Oxybenzalthiophensäurehydrazid,

$$C_4H_3S.CONHN:CHC_6H_4(OH).$$

Berechnete Mengen Thiophensäurehydrazid werden in einem kleinen Ueberschuss von Salicylaldehyd in der Wärme gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich das Condensationsprodukt gelblich gefärbt aus. Es wird aus Alkohol in feinen gelblich gefärbten Nädelchen erhalten, die bei 176° schmelzen.

0,1348 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14 Ccm. N bei 25° und 766 Mm., entsprechend 0,01574 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_2S$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 11{,}38$	11,68 %.

o-Oxybenzalthiophensäurehydrazid ist leicht löslich in warmem Alkohol, kaltem Aceton und absolutem Alkohol, siedendem Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser und kaltem Aether.

Acetessigesterthiophensäurehydrazid,

$$C_4H_3S.CONHN:C\begin{matrix}CH_3\\ CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

Aequimolekulare Mengen Thiophensäurehydrazid und Acetessigester werden bis zur Lösung erwärmt. In der Kälte scheidet sich ein Krystallbrei aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Acetessigesterverbindung als schwammige Masse, gerade so wie das Acetessigesterbenzhydrazid. Sie schmilzt bei 112°.

0,1119 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 11 Ccm. N bei 20° und 752 Mm., entsprechend 0,01245 Grm. N.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3N_2S$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 11{,}02$	11,13 %.

Acetessigesterthiophensäurehydrazid ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, ziemlich löslich in warmem Wasser, in kaltem und warmem Aether, unlöslich in kaltem Wasser.

Acetonthiophensäurehydrazid, $C_4H_3S.CONHN:C(CH_3)_2$.

α-Thiophensäurehydrazid löst man in wenig mehr als der berechneten Menge Aceton auf. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit. Der Krystallbrei wird auf dem Thonteller abgepresst und aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schöne Krystalle erhält man, wenn man die alkoholische Lösung in einer Kältemischung allmählich verdunsten lässt; anderenfalls scheidet sich das Acetonthiophensäurehydrazid schwammig aus. Es ist vor allem bei der Darstellung darauf zu sehen, dass sowohl der Alkohol wie das Aceton wasserfrei sind, da sich sonst die gebildete Verbindung rückwärts spaltet. Acetonthiophensäurehydrazid schmilzt bei 108°.

0,1355 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,3 Ccm. N bei 18° und 760 Mm., entsprechend 0,02114 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{10}ON_2S$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 15{,}39$	15,60 %.

Acetonthiophensäurehydrazid löst sich leicht in kaltem und warmem Aether, verdünntem und absolutem Alkohol, Aceton und warmem Benzol, schwieriger in kaltem Benzol. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, sowie in kaltem und warmem Ligroïn. Durch Wasser, Säuren und Alkalien wird diese Verbindung in der Wärme leicht in ihre Componenten gespalten.

Acetylthiophensäurehydrazid, $C_4H_3S.CO.NHNH.COCH_3$.

Aequimolekulare Mengen Thiophensäurehydrazid und Essigsäureanhydrid werden bis zur Lösung erwärmt. In der Kälte scheidet sich die Acetylverbindung aus. Der Krystallbrei wird abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die schönen Krystalle schmelzen bei 172°.

0,219 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,2 Ccm. N bei 21° und 754 Mm., entsprechend 0,03297 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_8O_2N_2S$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 15{,}22$	15,05 %.

Acetylthiophensäurehydrazid ist leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Benzol und in kaltem und warmem Aceton.

Schwer löslich ist es in kaltem Wasser, verdünntem und absolutem Alkohol und in warmem Xylol, unlöslich in kaltem und warmem Ligroïn, sowie in kaltem und siedendem Aether.

Benzoylthiophensäurehydrazid, $C_4H_3S.CO.NHNH.COC_6H_5$.

Benzoylthiophensäurehydrazid wurde nach Schotten-Baumann dargestellt. Diese Reaction gelang mir nur, wenn ich Natronlauge und Benzoylchlorid zu der wässrigen Thiophensäurehydrazidlösung tropfenweise unter gelinder Erwärmung hinzufügte und dann kräftig durchschüttelte. Man darf vor allen Dingen nicht zu stark alkalisch machen. Es wurde immer etwas Benzoësäure in den Niederschlag mitgerissen, welche jedoch leicht durch warmes Ligroïn, in welchem die Benzoylverbindung unlöslich ist, entfernt werden konnte. Aus Alkohol krystallisirt Benzoylthiophensäurehydrazid allmählich schwammig aus.

0,153 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 14,7 Ccm. N bei 17° und 762 Mm., entsprechend 0,01711 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_2S$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 11{,}38$	11,18 %.

Benzoylthiophensäurehydrazid ist in warmem, verdünntem und absolutem Alkohol leicht löslich, schwer in kaltem und warmem Wasser und in Ligroïn.

Natriumthiophensäurehydrazid, $C_4H_3S.CON_2H_2Na$.

Das Natriumsalz durch Erhitzen der Lösung vom Thiophensäurehydrazid in wasserfreiem Xylol mit metallischem Natrium darzustellen, gelang nicht, da das Natrium den Thiophenkern zerstörte. Besser wird das Hydrazid in wenig absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung Natriumalkoholat hinzugefügt, das zuvor mit viel trocknem Aether versetzt und dann filtrirt wird. Es scheidet sich dann das Natriumsalz als flockiger Niederschlag ab. Die vielen Versuche, welche ausgeführt wurden, gaben keinen sicheren Aufschluss über die Zusammensetzung der Natriumverbindung. Das Produkt, das sich nach 6 bis 7 Stunden ausschied, schien am reinsten zu sein. Da dasselbe jedoch nicht umkrystallisirt werden konnte, so wurden nur annähernd stimmende Zahlen bei den Analysen erhalten.

I. 0,0820 Grm. gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,0331 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,010723 Grm. Na.

II. 0,0510 Grm. gaben, mit Schwefelsäure eingedampft, 0,0203 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,00658 Grm. Na.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_5H_5ON_2SNa$:	I.	II.
Na = 23 = 14,02	13,08	12,90 %.

Natriumthiophensäurehydrazid ist ein gelber Körper, der bei 260° sich zu zersetzen anfängt.

Symmetrisches secundäres Dithiophensäurehydrazin, $C_4H_3S.CONHNHCO.C_4H_3S$.

2 Grm. Thiophensäurehydrazid werden in wenig Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach und nach werden 0,8 Grm. Jod in alkoholischer Lösung hinzugegeben. Unter Stickstoffentwicklung tritt anfangs sehr schnell Entfärbung ein; gegen Schluss der Operation muss man jedoch längere Zeit erwärmen, bis die Jodfarbe verschwindet. Die Lösung wird im Vacuum zum Verdunsten gebracht und der Niederschlag mit Wasser behandelt, damit das bei der Reaction gebildete jodwasserstoffsaure Hydrazin in Lösung geht. Der Rückstand wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Dihydrazid schied sich schwammig aus und schmolz bei 262°.

0,1363Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,2 Ccm. N bei 21° und 754 Mm., entsprechend 0,0149 Grm. N.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2N_2S_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 11,11$	10,93 %.

Das symmetrische secundäre Dithiophensäurehydrazin wurde mit verdünnter Schwefelsäure gespalten, um seine Zusammensetzung festzustellen. 0,23 Grm. wurden in Alkohol gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Die Thiophensäure ging in den Aether und wurde nach dem Verdunsten des letzteren gewogen. Die wässrige schwefelsaure Lösung wurde mit Benzaldehyd einige Zeit lang geschüttelt. Das entstandene Benzalazin wurde abfiltrirt, getrocknet und gewogen.

0,23 Grm. symmetrisches secundäres Dithiophensäurehydrazin gaben 0,17 Grm. Thiophensäure und 0,17 Grm. Benzalazin, berechnet 0,23 Grm. Thiophensäure und 0,19 Grm. Benzalazin.

Der Körper zerfällt demnach beim Kochen mit Säuren in 2 Mol. Thiophensäure und 1 Mol. Hydrazinsalz.

Symmetrisches Dithiophensäurehydrazin ist in warmem Alkohol und Aceton leicht löslich, schwer löslich in kaltem verdünntem und absolutem Alkohol und in heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroïn und in kaltem und siedendem Aether. Ein Versuch, das symmetrische Dithiophensäurehydrazin durch Erhitzen der äquimolekularen Mengen Hydrazinhydrat und Thiophensäureester im Bombenrohr darzustellen, misslang, da die Verbindung bei der hohen Temperatur (150°—180°) tiefer gehende Zersetzung erlitt.

α-Thiophensäureazid, $C_4H_3S.CON_3$.

2,3 Grm. salzsaures Thiophensäurehydrazid werden in wenig Wasser gelöst und unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugefügt. Das Azid scheidet sich, besonders wenn man einige Eisstückchen in den Kolben wirft, beim Schütteln bald als fester Körper ab. Derselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt und die Lösung mit verdünnter Sodalösung gewaschen. Man schüttelt noch einige Male mit Wasser ordentlich durch und trocknet über Chlorcalcium. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt das Azid als etwas gelb gefärbte, blätterige Masse zurück, die die Nasen- und Augenschleimhäute reizt. Aus 2,3 Grm. salzsaurem Salz erhielt ich 1,5 Grm. Azid. Eine bessere Ausbeute erhält man, wenn man zu der wässrigen Hydrazidlösung die berechnete Menge Natriumnitrit hinzufügt, sehr gut abkühlt und mit einigen Tropfen Schwefelsäure ansäuert. Das sich nach einiger Zeit flockig ausscheidende Azid wird abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen und getrocknet. Die wässrige Lösung wird mit viel Kochsalz versetzt und mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde wieder mit Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und im Vacuum abdestillirt. Es ergab sich, dass das Thiophensäureazid gar nicht so unlöslich in Wasser ist, so dass von den im Ganzen erhaltenen 2 Grm. Azid aus 2 Grm. Hydrazid 0,5 Grm. Azid in der

wässerigen Lösung waren. Die Ausbeute betrug hiernach bis zu 93 %. Das Azid zeigt, wenn man es im trocknem Zustande erhitzt, keine besonders explosiven Eigenschaften. Auf dem Platinspatel erhitzt, verpufft es. In verdünnten Alkalien löst sich Thiophensäureazid leicht auf, versetzt man diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und kocht, so entweicht Stickstoffwasserstoff.

0,1468 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 33,6 Ccm. N bei 14° und 750 Mm., entsprechend 0,03901 Grm. N.

Berechnet für $C_5H_3ON_3S$:	Gefunden:
$N_3 = 42 = 27{,}45$	26,57 %.

Auch auf nassem Wege wurde eine Stickstoffbestimmung versucht.[1]) Der Versuch misslang jedoch, weil beim Kochen des Azids mit verdünnter Schwefelsäure ausser der freiwerdenden Stickstoffwasserstoffsäure auch Thiophensäure mit den Wasserdämpfen überging. Thiophensäureazid schmilzt bei 37° ohne zu verpuffen.

α-Thiophensäureanilid (aus Thiophensäureazid), $C_4H_3S.CO.NHC_6H_5$.

Ich erhielt diese Verbindung durch Kochen der ätherischen Azidlösung mit der berechneten Menge Anilin nicht. Nach dem Verdunsten des Aethers war zwar deutlicher Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure wahrzunehmen, aber eine Umsetzung hatte so gut wie gar nicht stattgefunden. Löst man aber das Azid in überschüssigem Anilin auf, so scheidet sich nach mehreren Tagen aus der Lösung das Anilid in Krystallen aus. Durch weitere Versuche wurde festgestellt, dass die Einwirkung des Thiophensäureazids auf Anilin immer erst nach mehrtägigem Stehen in der Kälte vor sich geht. Dieses α-Thiophensäureanilid ist identisch mit dem Körper[2]), der von Leuckart und Schmidt aus Phenylisocyanat und Thiophen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnen wurde.

Der auf beiden Wegen erhaltene Körper krystallisirt in prachtvollen Blättchen, die bei 140° schmelzen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 58, 269.
[2]) Ber. 18, 2340.

V. Meyer konnte nicht genau angeben, ob er α- oder β-Thiophensäureanilid auf dem oben angegebenen Wege erhielt, da bei der Verseifung vollständige Zersetzung eintrat. Durch die Darstellung des Thiophensäureanilids aus α-Thiophensäureazid ist die sichere Constitution der Anilidverbindung gegeben.

Phenylthienylharnstoff, $C_4H_3S.NHCONHC_6H_5$.

Löst man Thiophensäureazid in Anilin auf und erwärmt kurze Zeit, so tritt unter grosser Wärmeentwickelung eine heftige Reaction ein, bei der sich Phenylthienylharnstoff bildet. In der Kälte scheidet sich ein Krystallbrei aus, der abfiltrirt, abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Die schönen weissen Nädelchen schmelzen bei 215° unter Zersetzung.

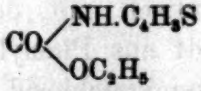
0,1403 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,6 Ccm. N bei 16° und 758 Mm., entsprechend 0,01814 Grm. N.

0,1184 Grm. gaben, mit HNO_3 im Bombenrohr erhitzt und mit $BaCl_2$ gefällt, 0,1251 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,01718 Grm. S.

Berechnet für $C_{11}H_{10}ON_2S$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 12.84$	12,93 %
$S = 32 = 14,68$	14,51 „.

Phenylthienylharnstoff ist in absolutem Alkohol leicht löslich, ebenso in warmem Aether, Benzol und kaltem Aceton, schwer löslich in warmem Wasser, verdünntem Alkohol, kaltem Benzol, Aether und Xylol, leichter löslich in warmem Xylol, aus dem in der Kälte feine, seideglänzende Nädelchen ausfallen. Unlöslich ist der Harnstoff in kaltem Wasser und in kaltem und warmem Ligroïn.

Thienylurethan (Thienylcarbaminsäureäthylester),



Trocknes Thiophensäureazid wird in ganz absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler mehrere Stunden lang gekocht. Die entweichenden Gase bestehen aus Stickstoff und Spuren von Kohlensäure. Das Reactionsgemisch, das anfangs ganz klar war, färbt sich allmählich und nimmt gegen Ende

der Operation eine dunkelrothe Farbe an. Man dampft auf dem Wasserbade ein und erhält eine firnissartige, schwarze Masse, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Zieht man aber diese Masse wiederholt mit heissem Ligroïn aus, so fallen in einer Kältemischung aus der Lösung schneeweisse Krystalle aus. Verarbeitet man frisch dargestelltes und gut getrocknetes Thiophensäureazid und lässt die alkoholische Lösung nach dem Erwärmen im Vacuum verdunsten, so erhält man nach dem Abkühlen in einer Kältemischung braungefärbte Krystalle, die dann ebenfalls aus Ligroïn umkrystallisirt werden können. Nach dem letzten Verfahren erhielt ich gegen 60 % reines Urethan.

0,1912 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3444 Grm. CO_2 und 0,0918 Grm. H_2O, entsprechend 0,09393 Grm. C und 0,0102 Grm. H.

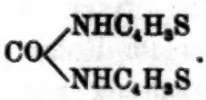
0,1879 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,3 Ccm. N bei 19° und 758 Mm., entsprechend 0,01525 Grm. N.

0,1449 Grm. gaben, mit HNO_3 im Rohre erhitzt und mit $BaCl_2$ gefällt, 0,1963 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,02696 Grm. S.

Berechnet auf $C_7H_9O_2NS$:		Gefunden:
C_7 = 84 =	49,12	49,12 %
H_9 = 9 =	5,27	5,33 „
N = 14 =	8,19	8,12 „
S = 32 =	18,71	18,61 „
O_2 = 32 =	18,71	18,82 „
M. = 171 =	100,00	100,00 %.

Thienylurethan krystallisirt aus Ligroïn in wunderschönen, glänzenden Nadeln, die bei 48° schmelzen. Es ist spielend leicht löslich in absolutem Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, Aether und warmem Ligroïn. Weniger löslich ist es in warmem Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und verdünnten Säuren, leicht in concentrirten Säuren.

Dithienylharnstoff,



3 Grm. festes Azid werden in einem Rundkolben mit ungefähr 50 Ccm. Wasser überschichtet und am Rückflusskühler unter dem Abzug vorsichtig erwärmt. Nach einiger Zeit tritt

unter Entwicklung von Kohlensäure und Stickstoff eine heftige Reaction ein. Es wird dann noch eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. In der Kälte scheidet sich eine schwarzbraune Krystallmasse ab, die in heissem, verdünnten Alkohol löslich ist. In der Kälte fallen feine, braune Nädelchen aus. Ausbeute 35 %.

Die letzten Spuren einer violetten Färbung konnten weder durch Kochen mit Thierkohle, noch durch siebenmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig oder verdünntem Alkohol fortgebracht werden.

0,1480 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,1 Ccm. N bei 19,5° und 755 Mm., entsprechend 0,01834 Grm. N.

0,1898 Grm. gaben, mit HNO_3 im Rohr erhitzt und mit $BaCl_2$ gefällt, 0,3977 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,05462 Grm. S.

Berechnet für $C_5H_8ON_2S_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 12{,}50$	12,39 %
$S_2 = 64 = 28{,}57$	28,78 „.

In kaltem Eisessig ist Dithienylharnstoff leicht löslich, weniger in verdünntem, aus welchem man ihn in schönen, grauviolett gefärbten Nädelchen krystallisiren kann. Er ist ferner leicht löslich in Aceton, absolutem Alkohol und siedendem Aether, schwer in kaltem Aether, in warmem Benzol, heissem Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, kaltem Benzol, und verdünnten Alkalien. Schmelzpunkt 224°.

Versuche, Thienylurethan in α-Thiophenamin überzuführen.

Beim Erhitzen des Thienylurethans mit concentrirter Salzsäure auf 100° im Rohr trat Zersetzung ein. Deshalb wurde das Urethan — in geschlossenem Rohre — in wenig concentrirter Salzsäure gelöst und auf 50° erwärmt. Die anfangs klare Flüssigkeit färbte sich allmählich und war gegen Schluss der Operation braunroth. Nach 30 Stunden konnte beim Oeffnen kein Druck mehr im Rohre wahrgenommen werden, d. h. die Kohlensäureabspaltung war beendet. Die gefärbte, aber sonst klare Lösung wurde mit Wasser in ein Becherglas gespült. Es trat sofort Trübung ein, hauptsächlich von abgeschiedenem Schwefel. Nachdem von diesem und sonstigen

Verunreinigungen abfiltrirt worden war, wurde die Lösung im Vacuum zur Verdunstung gebracht. Der Rückstand zeigte deutlich die Krystallformen des Salmiaks. Letzterer wurde in wenig Wasser gelöst, filtrirt und mit Platinchlorid gefällt.

0,0706 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,031 Grm. Pt.

Berechnet für $PtCl_4$, $2NH_4Cl$:	Gefunden:
Pt = 195 = 43,92	43,91 %.

Da das Platindoppelsalz leicht löslich sein konnte, versuchte ich durch partielle Fällung mit Platinchlorid eine Trennung des eventuell doch noch vorhandenen Thiophenins zu Stande zu bringen. Aber auch der aus den concentrirtesten Lösungen sich ausscheidende Körper erwies sich einzig als Platinsalmiak. Ferner wurde der aus bei niedriger Temperatur mit Salzsäure zersetztem Urethan durch Verdunsten im Vacuum gewonnene Rückstand, welcher das salzsaure Thiophenin enthalten sollte, mit Wasser aufgenommen und sorgfältig diazotirt. Diese Lösung gab mit Resorcin in alkalischer Lösung aber keine Farbstoffbildung. — Bei einem Versuche wurde die Einwirkung von Salzsäure auf Thiophenurethan quantitativ ermittelt:

0,497 Grm. Urethan ergaben 0,1334 Grm. Salmiak, berechnet 0,1555 Grm. Salmiak, wenn man annimmt, dass sämmtliches zunächst entstandene Thiophenin unter Abspaltung von Ammoniak zersetzt worden ist. Der erhaltene Salmiak wurde mit Platinchlorid gefällt. Aus 0,1334 Grm. Salmiak wurden nach dem Glühen des erhaltenen Platinsalmiaks 0,1978 Grm. Pt gewonnen, berechnet 0,2431 Grm. Pt.

Demnach wird α-Thiophenin auch schon bei gelindem Erhitzen mit Salzsäure geradezu vollständig unter Salmiakbildung zersetzt.

Auch Versuche, aus Thiophenurethan mit verdünnter oder alkoholischer Salzsäure oder mit Schwefelsäure α-Thiopheninsalze zu erhalten, führten zu keinem Resultat. Es scheint demnach das α-Thiophenin mit dem von V. Meyer beschriebenen Thiophenin, das gegen Salzsäure jedenfalls grössere Beständigkeit besitzt[1]), nicht identisch zu sein, falls dasselbe überhaupt auf anderen Wegen wird erhalten werden können.

Bonn und Heidelberg. Abgeschlossen Heidelberg, März 1899.

[1]) Ber. 18, 1491, 2316.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XXVI. Abhandlung.

11. Das Hydrazid der Brenzschleimsäure;

von

Robert Leimbach.[1])

Herr Geheimrath Curtius veranlasste mich, das Hydrazid und Azid der Brenzschleimsäure zu untersuchen, um dasselbe schliesslich in α-Furanamin überzuführen. Einmal waren bisher Hydrazide von Carbonsäuren heterocyclischer Ringe so gut wie unbekannt. Andererseits kennt man die Schwierigkeit, Amine solcher heterocyclischer Ringe nach den gewöhnlichen Methoden, also etwa durch Reduction der entsprechenden Nitrokörper darzustellen. Es zeigte sich nun, dass das mittelst des Brenzschleimsäureazids erhaltene Urethan durch Hydrolyse ein Furanamin liefert, welches gegen Mineralsäuren wie auch Alkalien, wenn solche zur Zerlegung des Urethans verwendet werden, ausserordentlich unbeständig ist, sodass das Amin nicht isolirt werden kann. Dasselbe wird nicht nur unter Ammoniakentwicklung, sondern unter völliger Zerstörung des Furankerns selbst bei diesen Operationen angegriffen.

Zu der Zeit, als ich meine Arbeit begann, lag bereits eine Bearbeitung desselben Gegenstandes von Freundler vor.[2]) Doch schien es, da in der betreffenden Abhandlung das analytische Material fehlte, nicht ohne Werth, die Resultate, soweit sie sich auf die Azidreaction bezogen, nachzuprüfen.

---

[1]) Vgl. Rob. Leimbach: „Ueber das Hydrazid der Brenzschleimsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1900; Druck von J. Hörning.

[2]) Bull. [3] 17, 423.

Nachdem Freundler vergebens versucht hatte, mit Hülfe der Hofmann'schen Reaction durch Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäureamid zum Furanamin zu gelangen, beschreibt er den Weg, den Curtius allgemein angegeben hatte, und kam dabei ebenso weit, wie mich meine Arbeit geführt, bis zur Darstellung des Urethans. Doch sind die von ihm beschriebenen Körper so verschieden von den meinigen, dass ich einige Differenzen hier anführen muss, zumal in Lehrbüchern[1]) auf die Freundler'schen Resultate bereits verwiesen ist. Freundler giebt als Schmelzpunkt des Hydrazids der Brenzschleimsäure 30° an, während ich denselben bei 80° fand. Freundler's Azid schmilzt bei 90°, meines constant bei $62^1/_2{}^0$.

Bekanntlich hat H. Thyssen[2]) ebenfalls vergeblich versucht, aus Thiophen-α-carbonsäure Thiophenamin mittelst der Azidmethode zu erhalten.

Die vorliegenden Blätter enthalten daher als hauptsächliche Resultate die Darstellung und Charakterisirung des Brenzschleimsäurehydrazids selbst und des zugehörigen Azids. Hierbei begegnete ich mannigfachen experimentellen Hindernissen, wie solche bei der Untersuchung der Hydrazide von Säuren des Benzols weniger beobachtet worden sind.

Der Aethylester der Brenzschleimsäure liess sich ohne Schwierigkeit mittelst Hydrazinhydrat in das gut charakterisirte Brenzschleimsäurehydrazid, $C_4H_3O.CO.NHNH_2$, überführen.

Ebenso bildete sich aus diesem in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit das Brenzschleimsäureazid, $C_4H_3O.CO.N_3$.

Weniger leicht gelang es, aus dem Azid durch Kochen mit Alkohol das Furan-Urethan, $C_4H_3O.NHCO_2C_2H_5$, zu

---

[1]) Richter-Anschütz, organ. Chemie II, 486, 8. Auflage.

[2]) Dies Journ. [2] 65, 1 u. ff.

Anm. In neuester Zeit haben Piccinini und Salmoni [Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5] 9 I, 359—361; C. 1900, II, 266] ebenfalls vergeblich sich bemüht, aus Pyrrol-α-carbonsäure nach meiner Methode Aminopyrrol darzustellen. Es ist demnach wohl überhaupt ausgeschlossen, nach derselben zu den Aminen des Furans, Thiophens und Pyrrols zu gelangen. Curtius.

erhalten, und recht schwierig war es auch bei der grossen Zersetzlichkeit desselben und bei seiner geringen Krystallisationsfähigkeit, es völlig rein darzustellen.

Mit noch grösseren Schwierigkeiten war es verknüpft, beim Kochen des Azids mit Wasser einen Körper zu erhalten, den man als den zugehörigen Furan-Harnstoff,

$$\begin{matrix} C_4H_3O.NH \\ C_4H_3O.NH \end{matrix}\!\!>\!CO$$

ansprechen konnte.

Besser stellt man ihn dar, wenn man nach der Beobachtung von Grandel[1]) das Azid, ohne es vorher besonders zu trocknen, mit Benzaldehyd oder einem ähnlichen, indifferent wirkenden Mittel kocht. Mit Benzaldehyd als Lösungsmittel erhielt ich allerdings, selbst wenn ich die Temperatur nicht über 95° steigen liess, nur eine Gallerte, aus der ich nur mehr oder minder unreine Produkte gewinnen konnte, während es mir beim Kochen des Azids in Benzol gelang, einen Körper zu erhalten, dessen Analyse annähernd auf Furan-Harnstoff stimmte.

Zur Charakterisirung des von mir gewonnenen Brenzschleimsäurehydrazids stellte ich eine Anzahl Derivate desselben dar.

Und zwar Brenzschleimsäurehydrazidnatrium, $C_4H_3O.CONHNHNa$, Monoacetylbrenzschleimsäurehydrazid, $C_4H_3O.CONHNHCOCH_3$, Monobenzoylbrenzschleimsäurehydrazid, $C_4H_3O.CONHNHCOC_6H_5$.

Die Bildung dieser Körper vollzieht sich ohne besondere Schwierigkeiten.

Ferner durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen: Brenzschleimsäureacetonhydrazid, $C_4H_3O.CONHN:C(CH_3)_2$, Brenzschleimsäurebenzalhydrazid, $C_4H_3O.CONHN:CHC_6H_5$, Brenzschleimsäureacetessigesterhydrazid,

$$C_4H_3O.CONHN:C\begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

[1]) G. Grandel: „Ueber die Hydrazide und Azide der Tetramethylen-1,1-dicarbonsäure und der $\omega_2\omega'_2$-Pentantetracarbonsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von Ph. Wiese.

Auch diese Produkte, die ebenso wie die vorigen alle gut krystallisirt waren, bildeten sich in glatter Reaction.

Das sec. sym. Brenzschleimsäurehydrazin, $C_4H_3O.CONHNHCO.C_4H_3O$, erhielt ich auf mancherlei Weise aus dem primären, am besten durch Erhitzen von dessen salzsaurem Salz im Vacuum auf eine ziemlich hohe Temperatur, nach folgender Gleichung:

$$2\,C_4H_3O.CONHNH_2 = N_2H_4 + C_4H_3O.CONHNHCO.C_4H_3O$$

2 Mol. Brenzschleimsäurehydrazid — Hydrazin — sec. sym. Brenzschleimsäurehydrazid.

Das abgespaltene Diamid zersetzt sich sofort weiter.

Ferner erhielt ich das sec. sym. Hydrazid in der bekannten Weise durch Behandeln von primärem Hydrazid mit alkoholischer Jodlösung.

Zur Charakterisirung des Brenzschleimsäureazids diente die Bildung des Brenzschleimsäureanilids[1]), $C_4H_3O.CONHC_6H_5$, bei der Einwirkung von Anilin auf das Azid in ätherischer Lösung.

Specieller Theil.

Brenzschleimsäurehydrazid,

$$\begin{array}{l} CH{=}C{-}CONHNH_2\ ^2) \\ |\quad\ \ >O \\ CH{=}CH \end{array}$$

Die nöthige Brenzschleimsäure wurde zunächst nach der Methode von Volhard[3]) aus Furfurol dargestellt. Letzteres war von E. Merck in Darmstadt bezogen. Später habe ich die fertige Säure von derselben Firma erhalten.

Für die Herstellung des Aethylesters der Brenzschleimsäure findet sich in den Annalen für Chemie und Pharmacie eine alte, etwas umständliche Vorschrift von Malaguti.[4]) Eine vereinfachte geben Schiff und Tanisari an.[5]) Letztere

---

[1]) Ann. Chem. **239**, 367.
[2]) Bull. [3] **17**, 423.
[3]) Ann. Chem. **261**, 379. [4]) Das. **25**, 276.
[5]) Ber. **11**, 1841.

habe ich bei meinen Versuchen in folgender, etwas modificirter Form als zweckmässig verwendet. Ein Theil Säure wird in 4 Gewichtstheilen Alkohol gelöst und die Lösung, mit Salzsäure gesättigt, 24 Stunden lang stehen gelassen. Der Alkohol wird zum grössten Theil abgedampft, der Rest in Wasser gegossen, und das sich abscheidende Oel mit Aether extrahirt. Nach Neutralisiren der überschüssigen Säure mit Soda und Abdestilliren des Lösungsmittels ging der Ester unter 756 Mm. Druck bei 193° über. Ausbeute 80% der Theorie. Das Destillat erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur zu wohl ausgebildeten rautenförmigen Tafeln, die bei 34° schmelzen.

Zu dem geschmolzenen Aethylester der Brenzschleimsäure fügt man in einem Erlenmeyer-Kolben ganz allmählich unter leichtem Erwärmen und Durchschütteln die etwa $1^1/_2$ fach äquimolekulare Menge Hydrazinhydrat, und erhitzt das so hergestellte Reactionsgemisch längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbad. In der Regel genügen 6—8 Stunden, um den Ester nahezu quantitativ in Hydrazid umzusetzen. Um sicher festzustellen, dass die Reaction beendet ist, sucht man eine Probe des Produktes in Wasser zu lösen. Ist noch unveränderter Ester da, so scheidet er sich krystallinisch ab und ist an seinem niedrigen Schmelzpunkt leicht zu erkennen; löst sich aber alles im Wasser, so ist der Ester vollständig in das Hydrazid übergeführt, das man nun durch Krystallisation aus der Lösung gewinnen kann. Man giesst den Kolbeninhalt in eine Krystallisirschale und lässt erkalten. Es bedarf meist einer langen Zeit, bis das Hydrazid auszukrystallisiren beginnt. Hat man aber die ersten Krystalle erhalten, so geht die Krystallisation nach Einimpfen dieser Krystalle rasch weiter vor sich. Auch ist es von Vortheil, den gebildeten Alkohol und das vorhandene Wasser, in welchem das Hydrazid ausserordentlich leicht löslich sind, zuerst auf dem Wasserbade theilweise zu verdampfen.

Aus dem Produkt, das noch Hydrazinhydrat enthält und einen bitterlichen Geruch besitzt, krystallisirt Brenzschleimsäurehydrazid bei ruhigem Stehen in bis zu 10 Cm. langen dünnsäulenförmigen, radialstrahlig angeordneten Krystallen, die schon nahezu rein sind. Man befreit die Krystalle durch Absaugen von der Mutterlauge und krystallisirt sie aus wenig

Alkohol um. Auf diese Weise erhält man zierliche Nädelchen, die bei 80° unter Braunfärbung schmelzen.

0,2187 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3799 Grm. CO_2 und 0,0942 Grm. H_2O, entsprechend 0,1036 Grm. C und 0,0104 Grm. H.

0,0535 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 17,5° und 757 Mm. 10,40 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,012 Grm. N.

Berechnet für $C_5H_6O_2N_2$:		Gefunden:
C_5	= 60 = 47,62	47,37 %
H_6	= 6 = 4,76	4,75 „
N_2	= 28 = 22,22	22,43 „
O_2	= 32 = 25,40	25,45 „
M	= 126 100,00	100,00 %.

Brenzschleimsäurehydrazid krystallisirt aus Alkohol je nach den Bedingungen in säulenförmigen Prismen oder in zierlichen Nädelchen. Die Flächen der Krystalle waren in der Prismenzone gut entwickelt, doch konnten die Winkel wegen schlechter Reflexion auch nicht annähernd gemessen werden. Die beiden einzig festzustellenden Reflexionsbilder lagen um 180° auseinander, die spiegelnden Flächen waren also parallel. Die Terminalflächen waren nur undeutlich entwickelt, schienen aber sehr spitze Pyramiden zu sein. Nach der Untersuchung im polarisirten Licht scheint das Brenzschleimsäurehydrazid im monoklinen System zu krystallisiren. Der Brechungsexponent liegt sehr hoch.

Wie aus Alkohol kann man Brenzschleimsäurehydrazid auch aus Wasser, Eisessig und Xylol umkrystallisiren. Jeweils erhält man es in mehr oder weniger feinen, farblosen Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 80°. Brenzschleimsäurehydrazid löst sich leicht in kaltem Wasser, ebenso in kaltem Alkohol. In Aether, Benzol, Toluol und Ligroïn ist es in der Kälte unlöslich, ausserordentlich wenig löslich auch in heissem Aether, in heissem Ligroïn dagegen löst es sich etwas besser. Sehr leicht löslich ist es in heissem Benzol und Toluol, aus welchen Mitteln es beim Erkalten auch wieder gut krystallisirt. Chloroform löst es schon in der Kälte mit grosser Leichtigkeit.

Brenzschleimsäurehydrazid destillirt bei 279° unter gewöhnlichem Druck nur theilweise unzersetzt über. Ammoniakalische Silbersalzlösung reducirt es schon in der Kälte.

Kupfersulfatlösung scheidet damit beim Erwärmen Kupfer ab. Auf Lackmus reagirt das Hydrazid in keiner Weise. Durch nicht zu verdünnte Säuren und Alkalien wird es bei längerem Kochen in seine Componenten zerlegt.

Bei längerem Aufbewahren an der Luft zersetzt sich Brenzschleimsäurehydrazid unter Braunfärbung. Im Exsiccator kann man dagegen das gereinigte Produkt monatelang aufbewahren, ohne dass es sich irgendwie verändert.

Bei der oben beschriebenen Darstellungsweise des Hydrazids und ebenso bei Versuchen, es zu destilliren, erhielt ich als Nebenprodukt in geringer Menge einen in Alkohol ausserordentlich schwer löslichen Körper, der über 200° schmolz und später mit dem bei 232° schmelzenden secundären, symmetrischen Hydrazid, $C_4H_3O.CONHNH.COC_4H_3O$, sich als identisch erwies.

Salzsaures Brenzschleimsäurehydrazid, $C_4H_3O.CONHNH_2$, HCl.

Brenzschleimsäurehydrazid wird in möglichst wenig absolutalkoholischem Aether gelöst. Aus dieser Lösung fällt das Salz auf Zusatz von viel trockener, ätherischer Salzsäure als kleinblättriger, weisser Niederschlag quantitativ aus. Derselbe wird abgesaugt, mit Aether ausgewaschen und im evacuirten Exsiccator über Kali von Salzsäure befreit. Man krystallisirt eventuell aus sehr wenig Wasser um und erhält aus dieser Lösung das Salz in durchsichtigen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, die, auf Thon gestrichen und mehrere Tage getrocknet, bei 178° unter Braunfärbung schmelzen.

0,1599 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 750,5 Mm. 23,9 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,02713 Grm. N.

0,1609 Grm. gaben, mit $AgNO_3$ aus wässriger Lösung gefällt, 0,1418 Grm. AgCl, entsprechend 0,03507 Grm. Cl.

Berechnet für $C_5H_7O_2N_2Cl$:		Gefunden:
$N_2 = 28$	= 17,23	16,97 %
Cl = 35,5	= 21,85	21,79 „ .

Wie in Wasser ist salzsaures Hydrazid auch in Alkohol leicht löslich und lässt sich daraus umkrystallisiren; man erhält es aus letzterem Mittel in kleinen seidenglänzenden Nä-

delchen vom Schmelzp. 178°. In Aether, Benzol, Chloroform ist es unlöslich.

Ausser auf oben beschriebenem Wege kann man salzsaures Brenzschleimsäurehydrazid auch darstellen, indem man das freie Hydrazid mit möglichst wenig concentrirter Salzsäure bis zur Lösung verreibt. Ueberlässt man diese Lösung im Exsiccator über Kali sich selbst, so erstarrt sie nach einigen Tagen zu einer krystallinen Masse, die, abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt, sich identisch erweist mit dem aus alkoholisch-ätherischer Lösung erhaltenen Salze.

Brenzschleimsäurehydrazidnatrium, $C_4H_3O.CON_2H_2Na$.

Man löst eine abgewogene Menge Brenzschleimsäurehydrazid in Benzol oder Toluol, das man vorher durch metallisches Natrium getrocknet und dann durch Destillation gereinigt hat. Diese Hydrazidlösung kocht man mit der berechneten Menge Natrium am Rückflusskühler, bis alles Natrium verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird der gelbliche Niederschlag abgesaugt und mit trockenem Aether ausgewaschen.

Auch folgende Darstellungsweise liefert ein sehr reines Produkt. Das Hydrazid wird in möglichst wenig Alkohol in der Kälte gelöst. Fügt man nun zu dieser Lösung die berechnete Menge Natrium in Alkohol-Aether (ein Volumen Alkohol auf ein Volumen Aether), so scheidet sich alsbald das Natriumsalz als weisse, krystalline, schwer zu Boden sinkende Masse ab. Der Niederschlag vermehrt sich noch, wenn man einen Ueberschuss an Aether zufügt. Ist alles Hydrazid in Form seines Natriumsalzes gefällt, so filtrirt man von der leicht gelb werdenden Krystallmasse ab und wäscht dieselbe mit trocknem Aether, bis ein nahezu völlig weisses Produkt erhalten ist.

0,2970 Grm. gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,1413 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,0458 Grm. Na.

Berechnet für $C_5H_5O_2N_2Na$:	Gefunden:
Na = 23 = 15,54	15,41 %.

Brenzschleimsäurehydrazidnatrium löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf. Doch dissociirt es in diesen Lösungen

sehr bald, besonders beim Erwärmen. An der Luft ist das Salz beständig.

Monoacetylbrenzschleimsäurehydrazid,

$C_4H_3O.CONHNHCOCH_3$.

Brenzschleimsäurehydrazid wird in einem geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid gelöst, worauf alsbald unter Wärmeentwicklung eine lebhafte Reaction erfolgt. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Krystallbrei aus, den man zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids auf Thon streicht und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man zierliche, silberglänzende Blättchen, die bei 153,5° schmelzen.

0,1545 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2827 Grm. CO_2 und 0,0627 Grm. H_2O, entsprechend 0,0771 Grm. C und 0,0070 Grm. H.

0,1781 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 22° und 756 Mm. 26 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0293 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_8O_3N_2$:		Gefunden:
C_7 = 84	= 50,00	49,90 %
H_8 = 8	= 4,76	4,50 „
N_2 = 28	= 16,67	16,45 „
O_3 = 48	= 28,57	29,15 „
M = 168	100,00	100,00 %.

Monoacetylbrenzschleimsäurehydrazid löst sich leicht in kaltem Wasser und Eisessig; in Chloroform und Aceton ist es nur in der Wärme gut löslich; völlig unlöslich aber ist es in Aether, Benzol und Ligroïn.

Versuche, in das Hydrazid zwei oder drei Acetylgruppen einzuführen, brachten keine Erfolge. Unter anderen Versuchen wurde das Hydrazid mit einem ziemlichen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid im Rohr eingeschlossen und etwa zwei Stunden lang auf 180° erhitzt. Nach dem Abrauchen des Anhydrids mit Alkohol schieden sich Krystalle aus, die sich durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigen liessen und allmählich von 122°—128° schmolzen. Bei der Analyse gab der so erhaltene Körper kaum noch eine Spur Stickstoff und erwies sich nach seinem sonstigen Verhalten als Brenzschleimsäure. Es war also unter dem Einfluss der gebildeten Essig-

säure und der hohen Temperatur eine völlige Spaltung des Monoacetylhydrazids eingetreten.

Monobenzoylbrenzschleimsäurehydrazid,

$$C_4H_3O.CONHNHCOC_6H_5.$$

Aequimolekulare Mengen Hydrazid und Benzoylchlorid wurden in dem etwa zehnfachen Gewicht Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde mit wässriger Natronlauge alkalisch gemacht und kurze Zeit gekocht. Fast augenblicklich schieden sich weisse Flocken aus. Nach dem Erkalten des Alkohols filtrirt man den Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Der Körper bildet farblose Blättchen, die bei 226° schmelzen.

0,0914 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 16,5° und 749 Mm. 9,6 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,011 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 12{,}17$	12,04 %.

Monobenzoylbrenzschleimsäurehydrazid löst sich in heissem Eisessig; in viel heissem Alkohol löst es sich nur ausserordentlich wenig; in ganz geringem Maasse ist es in Aether löslich und völlig unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Aceton.

Brenzschleimsäureacetonhydrazid,

$$C_4H_3O.CONHN:C(CH_3)_2.$$

Uebergiesst man 3 Grm. Brenzschleimsäurehydrazid mit 10 Ccm. Aceton, so löst es sich fast augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung auf. Beim Erkalten beginnen sich radialstrahlig angeordnete, zierliche Nädelchen auszuscheiden. Nach dem Abpressen auf Thon krystallisirt man sie aus verdünntem Alkohol, besser aber aus Benzol um. Man erhält das Produkt in durchsichtigen farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt 72°.

0,1962 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,4143 Grm. CO_2 und 0,1093 Grm. H_2O, entsprechend 0,1130 Grm. C und 0,0121 Grm. H.

0,1659 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19,5° und 762 Mm. 24,6 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,02829 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$:			Gefunden:
C_8	= 96	= 57,83	57,58 %
H_{10}	= 10	= 6,02	6,17 „
N_2	= 28	= 16,87	17,05 „
O_2	= 32	= 19,28	19,20 „
M	= 166	100,00	100,00 %.

Brenzschleimsäureacetonhydrazid löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton, ebenso auch in heissem Benzol; wenig löslich ist es dagegen in Aether oder kaltem Benzol und unlöslich in Ligroïn.

Brenzschleimsäurebenzalhydrazid, $C_4H_3O.CONHN:CHC_6H_5$.

Brenzschleimsäurehydrazid wird in Wasser gelöst und mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd tüchtig durchgeschüttelt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich ein weisser, käsiger Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wird. Krystallisirt man die Masse aus Eisessig um, so erhält man Brenzschleimsäurebenzalhydrazid in langen, seideglänzenden Nädelchen, die bei 219° unter Braunfärbung schmelzen.

0,2032 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21,5° und 762 Mm. 23,1 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0263 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
N_2 = 28 = 13,08	12,94 %.

Die aus Eisessig erhaltenen Kryställchen des Brenzschleimsäurebenzalhydrazids sind in Aether und Ligroïn völlig unlöslich, ebenso unlöslich in Alkohol, Benzol und Chloroform in der Kälte, schwer löslich auch in heissem Benzol, Chloroform, Toluol und Aceton; sie lösen sich leicht, ausser in Eisessig, nur in heissem Alkohol.

Durch concentrirte Säuren wird Brenzschleimsäurebenzalhydrazid in der Wärme gelöst; bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es in seine Componenten zerlegt.

Brenzschleimsäureacetessigesterhydrazid,

$$C_4H_3O.CONHN:C\begin{cases}CH_2CO_2C_2H_5\\CH_3\end{cases}.$$

Aequimolekulare Mengen Hydrazid und Acetessigester werden ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade am Rück-

flusskühler so lange erhitzt, bis die geschmolzene Masse in der Wärme erstarrt. Das so erhaltene Produkt wird dann, um es von etwa nicht in Reaction getretenem Acetessigester oder Hydrazid zu befreien, sorgfältig mit Wasser zerrieben, abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält es so in feinen, farblosen Nädelchen, die bei 234° schmelzen.

0,1010 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 18° und 753,5 Mm. 10,4 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,01191 Grm. N.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_4N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 11{,}76$	11,79 %.

Brenzschleimsäureacetessigesterhydrazid ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Toluol, Ligroïn, leicht löslich in heissem Alkohol, in Eisessig schon in der Kälte und in heissem Aceton, weniger löslich in heissem Chloroform.

Secund. sym. Brenzschleimsäurehydrazin, $C_4H_3O.CONHNHCO.C_4H_3O$.

Durch Erhitzen von Brenzschleimsäurehydrazid mit überschüssigem Brenzschleimsäureester erhielt ich nur geringe Ausbeute an Dihydrazid.

Nahezu quantitative Ausbeute erhält man durch Behandlung des Hydrazids mit alkoholischer Jodlösung. Dasselbe wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, und ohne zu erwärmen so lange Jodtinctur in kleinen Portionen zugefügt, bis die Jodfärbung nicht mehr verschwindet. Anfangs tritt die Entfärbung fast augenblicklich unter stürmischer Stickstoffentwicklung ein, gegen Ende der Reaction aber weicht das Roth des Jods nur äusserst langsam einer leichten Gelbfärbung, und die Gasblasen treten nur noch sehr vereinzelt auf.

Nach längerem Stehen scheidet sich aus der Lösung das secundäre Hydrazid in dichten, leicht gelblichen Flocken ab, die man durch Absaugen von der Mutterlauge trennt und zur völligen Entfernung des bei der Reaction gebildeten Diammoniumjodids mit Wasser auswäscht. Aus der Mutterlauge kann man, nachdem das jodwasserstoffsaure Hydrazin vorsichtig mit Aether gefällt ist, noch geringe Mengen des secundären Hydrazids durch Abdampfen erhalten. Diese werden dann wie oben behandelt und mit der zuerst erhaltenen Portion gemeinsam

aus Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so kleine silberglänzende Nadeln, die bei 232° schmelzen.

0,0778 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 739 Mm. 8,8 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,009831 Grm. N.

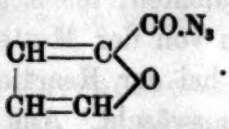
Berechnet für $C_{10}H_8O_4N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 12{,}73$	12,64 %.

Ebenfalls quantitativ erhielt ich das secundäre symmetrische Hydrazid, indem ich das salzsaure Salz des primären Hydrazids im Vacuum auf 145° erhitzte; schon nach kurzer Zeit bildet sich salzsaures Hydrazin und secundäres Brenzschleimsäurehydrazid. Das salzsaure Hydrazin verschwindet unter Zersetzung; zurück bleibt fast reines Dihydrazid vom Schmelzp. 230°. Eine geringe Menge secundären Hydrazids, das zugleich mit dem Zersetzungsprodukt des salzsauren Diamids in Nädelchen in den Kolbenhals sublimirt, kann leicht durch Behandeln mit Wasser isolirt werden.

Diese Darstellungsweise hat den grossen Vortheil, dass man das Produkt ohne jede besondere Mühe sofort sehr rein erhält. Völlig gereinigt wird es, wie oben angegeben wurde.

Das secund. sym. Brenzschleimsäurehydrazin bildet sich ausserdem bei andauerndem Erhitzen des primären Hydrazids über seinen Schmelzpunkt. Secund. sym. Brenzschleimsäurehydrazin krystallisirt aus Eisessig in kleinen Nädelchen; beim Erhitzen im Vacuum sublimirt es partiell unzersetzt in glänzenden Prismen. In der Kälte wird es von den üblichen Lösungsmitteln gar nicht oder nur in geringem Maasse aufgenommen, leicht löslich ist es dagegen in heissem Alkohol und Chloroform, schwerer in heissem Benzol und Xylol, ganz unlöslich aber ist es in Ligroïn und Wasser.

Brenzschleimsäureazid[1]),



Brenzschleimsäurehydrazid wird in essigsaurem Wasser gelöst, und diese Lösung, nachdem sie durch hineingeworfene

[1]) Bull. [3] 17, 423.

Eisstücke gut gekühlt ist, mit der ebenfalls gekühlten Lösung einer äquimolekularen Menge Natriumnitrit versetzt. Es ist nicht nöthig, die Natriumnitritlösung allmählich zutropfen zu lassen. Nach einiger Zeit, rascher bei tüchtigem Schütteln, scheidet sich das Azid in dicken weissen Flocken ab, die auf der Flüssigkeit schwimmen und leicht abgesaugt werden können. Nachdem man mit Wasser nachgewaschen hat, streicht man die krystallinische Masse auf Thon und giebt sie sofort in den Exsiccator, um sie möglichst vor Zersetzung in feuchtem Zustand zu schützen.

Brenzschleimsäureazid greift die Schleimhäute stark an und verpufft auf dem Spatel, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, ohne starke Detonation. Gegen Reiben und Schlag ist es unempfindlich, weshalb es auch ohne Gefahr auf Thon gestrichen werden kann. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung wurde aus den bekannten Gründen unterlassen. Eine vorsichtig vorgenommene Stickstoffbestimmung aber führte zu einem ganz brauchbaren Resultat.

0,0393 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 20° und 754,2 Mm. 10,6 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,01203 Grm. N.

Berechnet für $C_5H_8O_2N_3$:	Gefunden:
$N_3 = 42 = 30{,}66$	30,61 %.

Dass Zersetzung in feuchtem Zustand erfolgt, zeigte mir eine Analyse, die ich von der Substanz nach etwa 24stündigem Aufbewahren machte, bei der ich 1,3 % Stickstoff zu wenig fand.

Brenzschleimsäureazid ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Benzol, Toluol, Ligroïn und Aceton, ganz unlöslich aber in Wasser. Fällt man es aus seiner Lösung in Eisessig oder Aceton mit Wasser wieder aus, so zeigt es denselben Schmelzpunkt wie zuvor. Aus Alkohol lässt es sich durch Zusatz von Wasser nicht mehr ausfällen.

Erhitzt man das Azid in der Capillare, so beginnt es bei 110° sich unter Gasentwicklung zu bräunen und verkohlt schliesslich völlig. Eine Explosion konnte dann auch beim Erhitzen bis zu 240° nicht mehr wahrgenommen werden. Setzt man es aber in der Capillare plötzlich einer hohen Temperatur aus, so explodirt es mit Knall. Zur Bestimmung

der niedersten Temperatur, die nöthig ist, um es zur Explosion zu bringen, benutzte ich den bei Bestimmungen von Schmelzpunkten üblichen Apparat, in den ich, nachdem die Temperatur der Schwefelsäure festgestellt war, längere, einerseits zugeschmolzene, mit wenig Substanz gefüllte Capillarröhrchen warf. Auf diese Weise wurde ohne jede Gefahr die Explosionstemperatur zwischen 182° und 183° ermittelt.

In deutlich ausgebildeten Krystallen kann man das Azid erhalten, wenn man den bei der Diazotirung erhaltenen Niederschlag sofort mit Aether aufnimmt, die ätherische Lösung dann mehrmals mit Soda und schliesslich mit Wasser durchschüttelt, einige Tage über Chlorcalcium stehen lässt und alsdann den Aether im Vacuum verdunstet. Hierbei krystallisirt das Azid in kleinen Tafeln. Besser ist es noch, die ätherische Lösung auf 20°—30° im Wasserbad zu erwärmen und dann einen trocknen Luftstrom durchzusaugen, da bei dem Verdunsten des Aethers im Vacuum das Azid sich theilweise mitverflüchtigt.

Der Schmelzpunkt des krystallisirten Brenzschleimsäureazids lag nahezu scharf bei $62^1/_2$ %. Die Krystalle des Azids erscheinen ihrem Habitus nach monoklin; doch konnte nicht festgestellt werden, ob die Auslöschung parallel einer Domen- oder einer Prismenkante stattfand. Winkel konnten wegen der schlechten Reflexion der Flächen nicht gemessen werden.

Brenzschleimsäurehydrazid aus Brenzschleimsäureazid.

Bringt man zu 2 Mol. Hydrazinhydrat 1 Mol. krystallisirten Azids, so löst sich dasselbe unter ziemlicher Wärmeentwicklung theilweise auf. Erwärmt man auf dem Wasserbade weiter, so tritt völlige Lösung nach etwa 3 Stunden ein. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Brenzschleimsäurehydrazid, welches durch Umkrystallisiren aus Weingeist von beigemengtem Stickstoffdiammonium befreit wird. Das so in feinen Nädelchen erhaltene Hydrazid schmolz bei 80°.

Brenzschleimsäureanilid[1]) **aus Brenzschleimsäureazid, $C_4H_3O.CONHC_6H_5$.**

Die ätherische Lösung des Azids wurde mit 2 Mol. Anilin, ebenfalls in Aether gelöst, gemischt und einige Tage lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wurde die Lösung, aus der sich Krystalle abgeschieden hatten, zur Entfernung des stickstoffwasserstoffsauren Anilins und noch etwaigen freien Anilins mit wenig salzsäurehaltigem Wasser tüchtig geschüttelt. Schliesslich wurde die Aetherschicht noch einmal mit Sodalösung und reinem Wasser gewaschen und dann nach dem Trocknen mit geschmolzenem Glaubersalz langsam verdunstet. Es begann das Anilid sich in äusserst zarten, farblosen Nädelchen auszuscheiden, die, abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen, einen Schmelzpunkt von 123,5° zeigten.

0,0808 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 19° und 746,6 Mm. 5,5 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0062095 Grm. N.

Berechnet für $C_{11}H_9O_2N$:	Gefunden:
N = 14 = 7,49	7,68 %.

Brenzschleimsäureanilid ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich und lässt sich daraus gut umkrystallisiren. Leicht löslich ist es auch in heissem Eisessig, während es in Wasser selbst bei Siedetemperatur nur in sehr geringem Maasse löslich und in heissem Ligroïn völlig unlöslich ist. Schon in der Kälte wird es von Chloroform und Aceton mit grosser Leichtigkeit aufgenommen.

α-Furanäthylurethan[2]**), $C_4H_3O.NHCO_2C_2H_5$.**

Das sorgfältig getrocknete Azid der Brenzschleimsäure wird in der etwa fünffachen Menge ganz absoluten Alkohols gelöst, und die Lösung einige Stunden lang am Rückflusskühler in lebhaftem Kochen erhalten. Schon nach kurzem Kochen zeigt eine langsame Gasentwicklung den Beginn der Reaction an. Das Auftreten von Stickstoffwasserstoff konnte ich nicht beobachten, dagegen stets die Entwicklung von etwas Kohlensäure.

---

[1]) Ann. Chem. 239, 367.
[2]) Bull. [3] 17, 424.

Hört die Stickstoffentwicklung auf, so ist die Reaction beendet, und man unterwirft die Lösung am besten der fractionirten Destillation im Vacuum. Nach Abdestilliren des Alkohols geht das α-Furanäthylurethan unter 24 Mm. Druck bei 133° in Form eines leicht gelblichen, klebrigen Oeles über, das bisweilen bei niederer Temperatur erstarrt. Es bildet dann säulenförmige Krystalle.

Die Ausbeute ist ziemlich gering, weil ein Theil des Urethans auch bei vorsichtigem Destilliren im Vacuum vollständig sich zersetzt.

0,2561 Grm. krystallisirte Substanz gaben, mit CuO verbrannt, bei 17° und 769 Mm. 20 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,02349 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_9O_3N$:	Gefunden:
N = 14 = 9,03	9,17 %.

Destillirt man das Urethan ohne verminderten Druck, so ist die Ausbeute beträchtlich schlechter. Die Hauptmasse verkohlt und nur ein kleiner Theil geht bei ca. 215° als dickes Oel über.

Man kann nach dem Verdunsten des Alkohols das Urethan auch durch Destillation mit Wasserdampf reinigen. Dabei geht es als völlig farbloses, schwer zu Boden sinkendes Oel über. Dasselbe erstarrt zu einer festen Masse. Die Quantität des so erhaltenen Urethans ist meist ziemlich gering. Im Destillirkolben bleibt eine bedeutende Menge zersetzter Substanz zurück. Aus dem wässrigen Destillat kann durch Ausziehen mit Aether noch etwas Urethan wiedergewonnen werden.

In kaltem Wasser ist α-Furanäthylurethan wenig, besser dagegen in heissem Wasser löslich; nahezu unlöslich ist es in Aether, leicht löslich aber in Alkohol. Es gelang mir nicht, die einmal erhaltenen Krystalle umzukrystallisiren.

Bringt man das bei der fractionirten Destillation erhaltene Urethan mit Salzsäuredämpfen in Berührung, so färbt es sich tief violett. Das durch Wasserdampfdestillation gereinigte Urethan dagegen zeigt diese Reaction erst, wenn es stark erwärmt worden ist. Darnach scheint die Farbenreaction von einem Zersetzungsprodukt des Urethans herzurühren.

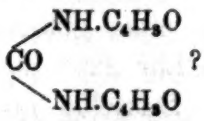
Beim Kochen mit alkoholischem Kali nach Zusatz von Chloroform gab es die Isonitrilreaction.

α-Furanmethylurethan.[1])

Das Methylurethan wird in analoger Weise wie das Aethylurethan aus dem Azid durch längeres Kochen mit Methylalkohol am Rückflusskühler gewonnen.

Es geht bei einer Temperatur von 120° unter 20 Mm. Druck als gelbes Oel über und zeigt im Uebrigen dieselben Eigenschaften wie die Aethylverbindung. Dasselbe wurde noch nicht genauer untersucht.

Difuranharnstoff,



I. Erhitzt man das Azid der Brenzschleimsäure in einem Erlenmeyer-Kolben mit einem bedeutenden Ueberschuss von Wasser am Rückflusskühler auf 100°, so beginnt es schon bald nach dem Schmelzen sich gelb zu färben und entwickelt dann in Strömen Stickstoff und Kohlensäure. Ist die Reaction beendet, so hat sich am Boden des Gefässes eine dunkelbraune krystallinische Masse abgesetzt, aus der äusserst wenig eines in Alkohol löslichen Körpers erhalten werden konnte. Der weitaus grösste Theil des Niederschlags ist alkoholunlöslich, wird aber leicht von heissem Eisessig aufgenommen, ohne aber daraus, trotz mehrfachen Kochens mit Thierkohle, anders als in Gestalt eines dunkeln harzigen Oeles, das nach längerem Stehen zu einer amorphen Masse erstarrt, wiedergewonnen werden zu können. Aus dem alkoholischen Auszug schieden sich bei äusserst langsamem Verdunsten des Alkohols leicht gelb gefärbte Nädelchen aus, die bei 229° schmolzen.

II. Löst man feuchtes Brenzschleimsäureazid in wenig Benzaldehyd und erhitzt die Lösung im Wasserbad, so beginnt sie schon bei 70° unter Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung sich langsam braun zu färben. Lässt man nach Beendigung der Gasentwicklung die Lösung erkalten, so erstarrt sie alsbald zu einer festen Gallerte. Zerreibt man diese

[1]) Bull. [3] 17, 424.

Masse zur Entfernung des Aldehyds mit Aether, so bleibt ein braunes Pulver zurück, das theilweise in Alkohol löslich ist, sich aber vollständig in Eisessig löst. Kocht man diese Eisessiglösung mit Thierkohle, so erhält man nach dem Filtriren und Eindampfen blos eine dunkle Schmiere. Auch aus Alkohol konnten bei diesem Versuch keine krystallinischen Produkte gewonnen werden. Das Rohprodukt zersetzte sich bei ca. 200° unter vollständiger Verkohlung.

III. Brenzschleimsäureazid wurde mehrere Stunden lang in feuchter Benzollösung gekocht, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Während des Siedens schied sich eine grosse Menge eines gelblichen krystallinischen Körpers aus, der bei ungefähr 220° sich zersetzte. Dieses Produkt wurde analysirt. Dasselbe konnte aus keinem Mittel, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisirt werden.

I. 0,1373 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 21° und 759 Mm. 14,5 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,01649 Grm. N.

II. 0,2448 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, bei 25° und 759 Mm. 26,65 Ccm. Stickstoff, entsprechend 0,02969 Grm. N.

Berechnet für $C_9H_8O_3N_2$:	Gefunden: I.	II.
$N_2 = 28 = 14{,}56$	12,01	12,13 %.

Aus diesen Bestimmungen darf man wohl kaum auf die Zusammensetzung der Substanz schliessen.

Das erhaltene Produkt ist unlöslich in Wasser, Benzol, Toluol, Xylol, Aether, Chloroform, Ligroïn, Essigester, Petroläther; löslich in heissem Alkohol und Anilin; leicht löslich in Eisessig, in Aceton schon in der Kälte.

Versuche zur Darstellung des α-Furanamins aus Brenzschleimsäureazid.

I. Etwa $^3/_4$ Grm. α-Furanäthylurethan wurden mit 8 Ccm. concentrirter wässriger Salzsäure im Bombenrohr 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre machte sich starker Druck[1]) bemerklich. Der Bombeninhalt

[1]) Dass der Druck in der Röhre durch freigewordene Kohlensäure erzeugt wurde, wies ich in einem besonderen Versuch nach, bei dem ich

zeigte sich stark gebräunt, und am Boden des Rohres hatten sich einige Kryställchen abgesetzt, die aber schon bald nach dem Oeffnen der Röhre mit dem Nachlassen des Druckes sich lösten. Der Bombeninhalt, der das salzsaure Amin in Lösung enthalten sollte, wurde zur Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser wieder aufgenommen, durch Kochen mit Thierkohle gereinigt und die jetzt klare Lösung abermals vorsichtig eingeengt. Beim Erkalten schieden sich Krystalle aus, welche unter dem Mikroskope das für Chlorammonium charakteristische treppenförmige Aussehen zeigten, unzersetzt sublimirten und mit Natronlauge übergossen, Ammoniak entwickelten. Ein Theil der Krystalle wurde in Wasser gelöst, zu der gekühlten Lösung ein kleines Natriumnitritkryställchen gefügt und angesäuert, um das eventuell vorhandene Furanamin in den entsprechenden Diazokörper überzuführen. Diese Lösung wurde in gekühlte, schwach alkalisch gemachte Resorcinlösung eingetragen. Die Lösung blieb aber klar und zeigte nur die von der Einwirkung des Alkali auf Resorcin herrührende Grünfärbung.

Eine Reihe von analogen Versuchen, bei denen ich Temperaturen zwischen 50° und 100° zur Spaltung des Urethans mit concentrirter Salzsäure verwendete, führten zu demselben negativen Resultat.

II. In demselben Mengenverhältniss, wie oben, wurde α-Furanäthylurethan mit concentrirter wässriger Salzsäure im geschlossenen Rohre $1^1/_2$ Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt. Auch diesmal zeigte ein starker Druck beim Oeffnen der Röhre an, dass die Salzsäure auf das Urethan eingewirkt haben musste. Der Rohrinhalt hatte sich braun gefärbt. Zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure wurde die Lösung bei niedriger Temperatur auf dem Wasserbade im Vacuum eingedampft, der Rückstand längere Zeit im Exsiccator über Kali aufbewahrt und dann mit Wasser aufgenommen. Diese Lösung gab ebenfalls bei der Diazotirung keine Farbstoffreaction. Was nach dem Abfiltriren und erneutem Ein-

---

das Urethan am Rückflusskühler mit verdünnter Salzsäure im Kolben kochte und das sich lebhaft entwickelnde Gas durch eine Waschflasche mit Barytwasser leitete.

dampfen schliesslich zurückblieb, waren ebenfalls Krystalle von Chlorammonium.

III. 0,8 Grm. α-Furanäthylurethan wurden in 10 Ccm. salzsäuregesättigtem Alkohol aufgelöst und im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Wieder entwich beim Oeffnen der erkalteten Röhre mit grosser Gewalt Kohlensäure, die Lösung hatte sich dunkelbraun gefärbt, und am Boden der Röhre hatten sich grössere Krystalle von Chlorammonium abgesetzt. Die Lösung wurde jetzt im Vacuum eingedampft und der Rückstand wie oben behandelt. Bei diesem Versuch wurden etwa 0,2 Grm. Salmiak erhalten.

In dem Hals des Destillirkolbens hatte sich eine äusserst dünne Schicht blättriger Krystalle abgesetzt, die bei etwa 50° schmolzen, an der Luft zerflossen, sich in Wasser ausserordentlich leicht lösten und mit $AgNO_3$ eine weisse, dunkel werdende Fällung gaben. Eine genauere Untersuchung dieses Körpers konnte bisher nicht vorgenommen werden, da er bei dem beschriebenen Versuche nur in minimaler Menge und bei späteren Versuchen überhaupt nicht mehr erhalten wurde.

IV. $^3/_4$ Grm. Urethan wurde bis zur Lösung mit etwa 10 Ccm. concentrirter Natronlauge angerieben, und durch die Lösung sofort Wasserdampf geleitet. Zum Auffangen der übergetriebenen Basen wurde ein Kolben mit verdünnter Salzsäure vorgelegt. Als nichts mehr überging, wurde das Destillat eingedampft. Ein Theil des Rückstandes wurde wie oben untersucht, ein zweiter mit Wasser aufgenommen und mit Platinchlorid versetzt. Dabei fiel sofort ein schwer löslicher, pulveriger gelber Niederschlag aus, der nur aus Platinsalmiak bestand.

0,0672 Grm. gaben geglüht 0,0285 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_4H_3O.NH_3)_2PtCl_6$:	Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$:
Pt = 195 = 38,85	Pt = 195 = 43,92 %.

Gefunden: 42,4 % Pt.

V. 0,8 Grm. Urethan wurden im Kolben mit ca. 5 Ccm. verdünnter Natronlauge (1:2) übergossen, und sofort Wasserdampf durchgeleitet. Das Destillat wurde in salzsaurem

Wasser aufgefangen, eingedampft und wie oben weiter behandelt.

Das gefällte Platindoppelsalz wurde auf Thon gepresst und längere Zeit im Exsiccator aufbewahrt.

0,0524 Grm. gaben geglüht 0,0231 Grm. Pt.

Berechnet für $(C_4H_3O.NH_3)_2PtCl_6$:	Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$:
Pt = 195 = 33,85	Pt = 195 = 43,92 %.

Gefunden: 44,08 % Pt.

Wasser wirkt auf α-Furanäthylurethan nicht zerlegend ein. Einige Tropfen Urethan wurden mit einigen Cubikcentimetern reinem Wasser in der Bombe etwa 4 Stunden lang auf 110° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre war absolut kein Druck zu bemerken; das Urethan war unverändert. Auch zeigte die Flüssigkeit keine alkalische Reaction, welche die Anwesenheit von Amin oder Ammoniak hätte anzeigen müssen.

Analog den oben beschriebenen Versuchen mit Urethan wurden auch mit dem als Harnstoff aus Brenzschleimsäureazid erhaltenen Körper eine Reihe Untersuchungen angestellt, um sein Verhalten gegenüber Salzsäure und Alkali kennen zu lernen. Jeweils wurde aber auch hier anstatt des Amins Ammoniak erhalten und als Salmiak charakterisirt. Als weiteres Zersetzungsprodukt konnte neben humusartiger Substanz nur Kohlensäure nachgewiesen werden.

Experimentell abgeschlossen: Heidelberg, Herbst 1899.

Ueber Laudanin;

von

O. Hesse.

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich darauf hingewiesen, dass das Laudanosin der Methyläther des Laudanidins sein möchte und das Laudanin die racemische Form von l-Laudanin (Laudanidin) und r-Laudanin. Das zu den Versuchen erforderliche Material, welche die Zusammengehörigkeit von Laudanosin und Laudanin darthun sollte, hoffte ich durch Spaltung des Laudanins, von welchem mir grössere Mengen zur Verfügung standen, zu gewinnen. Leider sind diese Versuche völlig ohne Erfolg gewesen.

Dagegen haben inzwischen Pictet und Athanasescu[2]) gezeigt, dass das racemische Laudanosin aus Papaverin erhältlich ist, welches sie nun durch Chinasäure in das r-Laudanosin (das bisherige von der Natur gelieferte Laudanosin) und l-Laudanosin zerlegen konnten. Damit schien mir die Möglichkeit gegeben zu sein, auf Umwegen die Zusammengehörigkeit von r-Laudanosin mit dem Laudanin beweisen zu können.

Bekanntlich enthält das Laudanin gleich dem Laudanidin 3 Methoxylgruppen und eine freie Hydroxylgruppe, welche letztere es befähigt, Alkalimetalle gegen Wasserstoff einzutauschen. Es löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge, und wird ein grösserer Ueberschuss von diesen Lösungsmitteln hinzugefügt, so fällt die betreffende Metallverbindung als ein weisses Krystallmehl aus. Durch Absaugen der Mutterlaugen und Nachwaschen mit ganz wenig eiskaltem Wasser lassen sich diese Verbindungen rein erhalten. Die Natriumverbindung, welche in kleinen weissen Prismen krystallisirt, lässt sich besonders leicht rein gewinnen.

0,211 Grm. lufttrockne Verbindung gaben, erst im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 110° getrocknet, zusammen 0,0355 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0365 Grm. SO_4Na_2.

Es entspricht dies der Formel $C_{20}H_{24}NO_4Na + 4H_2O$.

---

[1]) Ann. Chem. 282, 214. [2]) Ber. 33, 2346.

	Berechnet:	Gefunden:
Na	5,26	5,57 %
$4H_2O$	16,71	16,82 „.

Salmiak scheidet aus dieser Verbindung Laudanin ab. Anfänglich habe ich nun das Laudaninnatrium, später auch das Laudanin selbst, mit molekularen Mengen Natrium- oder Kaliumhydroxyd und Jodmethyl in Methylalkohol zusammengebracht, wobei baldige Lösung des Alkaloïds oder dessen Verbindung erfolgte, und diese Lösung in einem Kölbchen bei gewöhnlicher Temperatur 48 Stunden lang stehen gelassen, dann dieselbe bei 50° verdunstet, den Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst, diese Lösung mit Ammoniak übersättigt und die Masse sofort mit Aether ausgeschüttelt. Wurde die Ammoniaklösung mit Salzsäure übersättigt, so schied sich Laudaninmethylchlorid in reichlicher Menge ab. Diese Abscheidung hängt von der Menge von Salmiak ab, welche sich bei der Sättigung des Ammoniaks gebildet hatte; durch grössere Mengen Salmiak wird das genannte Chlorid vollständig abgeschieden. Auf seine Zusammensetzung u. s. w. werde ich in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

Wurde andererseits die Aetherlösung mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so gingen in letztere 2 Alkaloïde über, nämlich unverändertes Laudanin und der Methyläther desselben. Wurde die saure Lösung mit verdünnter Natron- oder Kalilauge übersättigt, so nahm nun Aether den bei fraglicher Reaction gebildeten Methyläther auf, der sich bei genügender Concentration der Aetherlösung in hübschen weissen Krystallen abschied. Durch Umkrystallisiren aus Aether liess sich dieser Methyläther vollkommen rein erhalten. Derselbe stimmt in jeder Weise mit dem von Pictet und Athanasescu aus Papaverin erhaltenen i-Laudanosin überein. Die Ausbeute an diesem Aether war allerdings gering; sie betrug 4 %—6 % vom angewandten Laudanin. Von letzterem wurden gegen 10 % zurückgewonnen, während der übrige Theil in Form von Laudaninmethylchlorid gewonnen wurde.

Ich habe es unterlassen, den Laudaninmethyläther oder das i-Laudanosin in seine Bestandtheile, das r- und l-Laudanosin zu zerlegen, da dies zur Genüge schon von Pictet und Athanasescu geschehen ist.

Damit ist nun ein weiterer Zusammenhang von Opiumalkaloïden unter sich dargethan.

Von Interesse war für mich, auch das Verhalten des Laudanins zu Jodäthyl unter den gleichen Verhältnissen kennen zu lernen. Das Resultat war indess insofern ein anderes, als hierbei nicht ein kleiner Theil des Laudanins in den Aether verwandelt wurde, sondern davon gegen 80 %. Die Abscheidung des entstandenen Aethers erfolgte in ganz derselben Weise wie die des i-Laudanosins, nur konnte die Reinigung des Alkaloïds nicht durch Krystallisation geschehen, weil dasselbe amorph ist. Dagegen bildet es mit Salzsäure ein gut krystallisirendes Salz, das durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in schönen farblosen derben Prismen erhalten wird, welche sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösen. Die wässrige Lösung ist optisch inactiv und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab Folgendes:

0.2475 Grm. gaben bei 120° 0,045 Grm. H_2O.
0,3645 Grm. gaben 0,102 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}(C_2H_5)NO_4$, $HCl + 5H_2O$:	Gefunden:
Cl	7,12	6,92 %
$5H_2O$	18,09	18,18 „.

Das Chloroplatinat, durch Fällen der wässrigen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid erhalten, ist zunächst ein gelber flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird.

0,1678 Grm. Substanz gaben bei 115° 0,0052 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0275 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{20}H_{24}(C_2H_5)NO_4)_2$, $PtCl_6H_2 + 2H_2O$:	Gefunden:
Pt	16,39	16,38 %
$2H_2O$	3,03	3,09 „.

Um nun die Base aus dem Chlorhydrat zu gewinnen, wurde dessen wässrige Lösung mit Ammoniak übersättigt und die harzige Fällung mit Aether ausgeschüttelt. Letztere Lösung wurde zunächst mit Wasser gewaschen, dann verdunstet, wobei das Aethyllaudanin als eine firnissartige durchsichtige Masse zurückblieb, welche bei 40°—50° leicht flüssig wurde. Das-

selbe verhält sich zu reiner resp. eisenoxydhaltiger Schwefelsäure wie das Laudanin, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, kaum in Petroläther und scheidet sich aus seinen Lösungen beim Verdunsten amorph ab. Seine Auflösungen in verdünnten Säuren geben mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge harzige Fällungen, wenig löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

0,2825 Grm., erst im Exsiccator getrocknet, dann noch bei 100° geschmolzen, gaben 0,7345 Grm. CO_2 und 0,197 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{20}H_{24}(C_2H_5)NO_4$:	Gefunden:
C	71,09	70,91 %
H	7,88	7,81 „

Das Aethyllaudanin reagirt in alkoholischer Lösung basisch und giebt darin mit wenig Eisenchlorid keine Farbenreaction. Mit den Säuren bildet es Salze, die zum Theil, wie z. B. das Chlorhydrat, recht gut krystallisiren. Die Versuche dasselbe in Verbindung mit Säuren in das r- und l-Aethyllaudanin zu zerlegen, sind bis jetzt erfolglos gewesen; jedoch sollen dieselben fortgesetzt werden.

Feuerbach, den 10. December 1901.

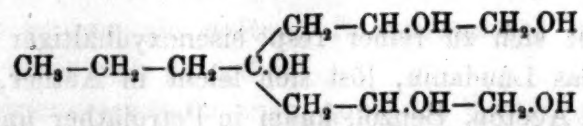
Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

87. Ueber den fünfatomigen Alkohol aus Diallylpropylcarbinol;

von

Dimitrius Marko.

Dieser fünfatomige Alkohol wurde von mir nach der Methode von Georg Wagner durch Anlagerung von vier Hydroxylgruppen aus Diallylpropylcarbinol erhalten. In Folge einer solchen Bildung kann die Constitution des Alkohols durch folgende Formel ausgedrückt werden:



somit könnte er als die Tetrahydroxylverbindung des Diallylpropylcarbinols bezeichnet werden.

Zur Reaction wurden auf 14 Grm. Diallylpropylcarbinol 20 Grm. Kaliumpermanganat und 2000 Grm. Wasser genommen (auf 1 Mol. des Alkohols etwas mehr als 2 Atome Sauerstoff) $1^1/_2$ Kgrm. Wasser wurden zum Lösen des Kaliumpermanganats und $^1/_2$ Kgrm. zum Mischen mit dem Alkohol benutzt. Das Gemenge des Alkohols mit Wasser wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, durch Hineinwerfen von kleinen Stücken Eis gut gekühlt und die Lösung des Kaliumpermanganats in kleinen Portionen zugegossen. Nach Beendigung der Reaction wurde der Kolbeninhalt in eine Retorte gethan und mit Wasserdämpfen so lange destillirt, bis keine Oeltropfen mehr übergingen.

Aus dem Destillate konnten ungefähr 5 Grm. eines Oeles abgeschieden werden, welches der Hauptsache nach aus der Reaction entgangenem Diallylpropylcarbinol bestand. Nach der Destillation wurde die rückständige wässrige Flüssigkeit von den Oxyden des Mangans abfiltrirt, und letztere mit heissem Wasser gehörig ausgewaschen. Alle vereinigten Filtrate wurden mit Schwefelsäure neutralisirt, auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingeengt, und der erhaltene Rückstand mit Alkohol ausgezogen.

Die nach dem Entfernen des Alkohols restirende Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Kohle entfärbt, auf's Neue bis zur Trockne abgedampft, mit Alkohol extrahirt, und die erhaltene alkoholische Lösung zur Entfernung des Salzes mit Aether behandelt.

Nachdem die Lösungsmittel aus dem filtrirten alkoholisch-ätherischen Auszug entfernt worden waren, enthielt das erhaltene Produkt noch eine nicht unbedeutende Quantität von Salzen, aller Wahrscheinlichkeit nach solche organischer Säuren, welche in Alkohol-Aether löslich waren. Um die letztgenannten Verbindungen abzuscheiden, wurde das Produkt mit Wasser übergossen, mit Schwefelsäure versetzt und mehrmals mit Aether extrahirt. Die hinterbliebene wässrige Lösung wurde

mit Kalihydrat gesättigt, aufs Neue zur Trockne eingedampft, mit Alkohol extrahirt und durch Aether gefällt. Der Aetheralkoholauszug wurde abfiltrirt, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand auf dem Wasserbade abgedampft.

Der nach den beschriebenen Methoden gereinigte fünfatomige Alkohol enthielt dennoch Salze, und zwar hinterliessen 0,2460 Grm. Substanz nach dem Glühen im Tiegel 0,01 Grm. Rückstand = 4,07 %.

Die Unmöglichkeit, den fünfatomigen Alkohol auf die mitgetheilte Weise rein zu erhalten, bewog mich, einen anderen Weg zu seiner Darstellung einzuschlagen, und zwar den Essigsäureester aus dem Alkohol darzustellen, und aus der gewonnenen Verbindung dann den fünfatomigen Alkohol abzuscheiden.

Der Essigsäureester des fünfatomigen Alkohols wurde durch Erhitzen des Alkohols auf 100° mit Essigsäureanhydrid im Einschlussrohre dargestellt. Es wurden etwas mehr als 5 Mol. Anhydrid auf 1 Mol. Alkohol angewandt. Nach dem Erhitzen wurde der Rohrinhalt in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verflüchtigung des überschüssig angewandten Anhydrids und der gebildeten Essigsäure erwärmt. Der Verdampfungsrückstand wurde mit einer kleinen Menge Wasser versetzt und der Essigsäureester durch Aether extrahirt.

Der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Ester wurde auf dem Wasserbade abgedampft, einige Zeit lang im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen und alsdann analysirt:

1. 0,2495 Grm. Ester gaben 0,5135 Grm. CO_2 u. 0,1695 Grm. H_2O.
2. 0,2472 Grm. Ester gaben 0,5065 Grm. CO_2 u. 0,1665 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}(OC_2H_3O)_5$;	$C_{10}H_{17}OH(OC_2H_3O)_4$;	$C_{10}H_{16}(OC_2H_3O)_4$:
C	55,55	55,40	58,06 %
H	7,40	7,69	7,52 „.

	Gefunden: 1.	2.
C	56,13	55,92 %
H	7,55	7,49 „.

Bei der Bestimmung der Acetylgruppen wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,3645 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,2260865 Grm. Kalihydrat, welche 0,1736021 Grm. Acetylgruppen entsprechen.

2. 0,4090 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,2481276 Grm. KOH, welche 0,1904552 Grm. Acetylgruppen entsprechen.

	Berechnet für			
	$C_{10}H_{17}(OC_2H_3O)_5$;	$C_{10}H_{17}.OH(C_2H_3O)_4$;	$C_{10}H_{18}(OC_2H_3O)_4$	
C_2H_3O	49,76	44,10	46,23 %	

	Gefunden:	
	1.	2.
C_2H_3O	47,63	46,56 %.

Aus den angeführten Analysenresultaten ist ersichtlich, dass das erhaltene Produkt ein Gemenge des Pentaacetylesters mit den Tetraacetylestern des fünfatomigen und des ungesättigten vieratomigen Alkohols vorstellt.

Zur Gewinnung des fünfatomigen Alkohols aus dem erhaltenen Essigsäureester wurde letzterer mit Aetzbaryt durch Erhitzen verseift. Die wässrige Lösung wurde vom Niederschlage abfiltrirt und durch dieselbe unter Erwärmen ein Kohlensäurestrom hindurchgeleitet. Die vom Baryumcarbonat durch Filtriren befreite Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt.

Etwa vorhandene Salze wurden aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt und von dem Alkohol-Aetherauszuge die Lösungsmittel abfiltrirt und abgedampft.

0,3850 Grm. des erhaltenen und durch Erwärmen auf dem Wasserbade getrockneten fünfatomigen Alkohols gaben 0,001 Grm. Rückstand = 0,25 %.

Um die letzten Antheile der in dem Alkohol vorhandenen, nicht unbedeutenden Mengen von Salzen zu entfernen, wurde eine alkoholische Lösung des Alkohols nochmals durch Aether gefällt.

Bei der Analyse dieses Alkohols wurde folgendes Resultat erhalten:

1. 0,2240 Grm. der Subst. gaben 0,4455 Grm. CO_2 u. 0,2035 Grm. H_2O.
2. 0,2415 Grm. der Subst. gaben 0,4780 Grm. CO_2 u. 0,2170 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}(OH)_5$:	Gefunden:	
		1.	2.
C	54,05	54,24	53,98 %
H	9,91	10,09	9,98 „.

Diesen Resultaten nach steht es ausser Zweifel, dass das erhaltene Produkt die Zusammensetzung des gesuchten Alkohols besitzt.

Mittheilungen aus dem technisch-chemischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikums.

Zur Kenntniss des m-Oxyphenyl-p-tolylamins; [1])

von

R. Gnehm und L. Veillon.

Ueber das von Hatschek und Zega [2]) im Jahre 1886 zuerst dargestellte m-Oxyphenyl-p-tolylamin, welches schon seit längerer Zeit technisch gebraucht wird, ist ausser den Angaben der Entdecker über die Darstellung des Chlorhydrates, der Monoformyl-, Dibenzoyl-, Dibenzoyldinitro-Verbindung, des Nitroso-Derivates und des Diäthyläthers in der Litteratur nichts von Belang zu finden.

Wir haben daher die Verbindung, der in manchen Patentschriften Erwähnung gethan ist [3]), und von welcher uns ein kleines Quantum zur Verfügung stand, einer Untersuchung unterworfen, über die wir nachstehend berichten.

Reinigung des Ausgangsmateriales.

Das technische Produkt, welches wir für unsere Zwecke benutzen konnten, war nicht rein und musste deshalb zunächst umgearbeitet werden.

Von den verschiedenen Versuchen, welche wir mit dem Rohprodukt durchführten (Umkrystallisiren, Lösen in Säure und Ausfällen u. s. w.), liefern die folgenden befriedigende, zum Theil gute Resultate:

1. Destillation mit überhitztem Wasserdampf in einem passend zusammengesetzten Apparate [4]). Ausbeute an reinem Produkt (Schmelzp. 92°) ca. 70%.

2. Destillation unter vermindertem Druck (bei 15 bis 20 Mm. Quecksilberdruck) und einmaliges Umkrystallisiren. Ausbeute ca. 90%.

---

[1]) Aus der Dissertation des Herrn Louis Veillon. Zürich 1901.

[2]) Dies. Journ. [2] 33, 209.

[3]) D.R.P. 46869; 47451; 48528; 50612; 62539; 63260; 64217.

[4]) S. Dissertation, S. 14.

Sulfosäuren des m-Oxyphenyl-p-tolylamins.

Im Gegensatz zum Diphenylamin liefert m-Oxyphenyl-p-tolylamin mit Sulfurirungsmitteln direkt einheitliche Sulfosäuren in guter Ausbeute. Trotzdem wurde auch das Acetylderirat in den Kreis der Untersuchung einbezogen. Da das letztere noch nicht beschrieben, sollen zunächst dessen Darstellung und Eigenschaften angegeben werden.

Acetyl-m-Oxyphenyl-p-tolylamin.

m-Oxyphenyl-p-tolylamin reagirt sowohl mit Acetylchlorid als auch mit Essigsäureanhydrid unter Bildung eines Monacetylderivates. Das Auftreten eines diacetylirten Körpers wurde auch bei Anwendung eines grossen Überschusses an Acylirungsmittel nicht beobachtet.

Zur Darstellung des Monacetylproduktes können zwei Wege eingeschlagen werden, die in Bezug auf Ausbeute und Reinheit des gesuchten Körpers keinen bemerkenswerthen Unterschied aufweisen.

a) Acetylirung mittelst Acetylchlorid.

Von den verschiedenen hier zur Anwendung gekommenen Verfahren liefert das von Claisen[1]) vorgeschlagene die besten Resultate.

19,9 Theile (1 Mol.) m-Oxyphenyl-p-tolylamin werden in der achtfachen Menge Benzol gelöst und in dieser Lösung 13,8 Theile (1 Mol.) fein pulverisirte, calcinirte Pottasche suspendirt. Zu dieser Mischung lässt man tropfenweise 7,8 Theile (1 Mol.) Acetylchlorid zufliessen; es tritt alsbald gelinde Erwärmung ein und man bemerkt zugleich eine flockige Ausscheidung des in Benzol sehr schwer löslichen Acetylderivates Um Verluste an Acetylchlorid zu vermeiden, kühlt man zweckmässig bis alles Acetylchlorid zugesetzt ist. Hierauf wird unter heftigem Schütteln, am besten mit einem Babo'schen Rührer, unter Rückflusskühlung im Wasserbade erwärmt. Die anfangs flockige Fällung vermehrt sich zusehends und wird pulverig krystallinisch. Man filtrirt nach dem Erkalten und

[1]) Ber. 27 (1894), S. 3182.

presst vom Benzol ab; es hinterbleibt ein weisses körniges Pulver, bestehend aus Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin, KCl, $KHCO_3$ und K_2CO_3.

Der Beweis, dass wirklich der Wasserstoff der Imidgruppe und nicht derjenige der Hydroxylgruppe substituirt wird, folgt weiter unten. — Das benzolische Filtrat enthält nur Spuren des Acetylderivates und kann deshalb vernachlässigt werden. Das Entfernen der anorganischen Salze geschieht einfach durch Auslaugen mit warmem Wasser, wobei das Acetylprodukt als weises, mikrokrystallinisches Pulver zurückbleibt.

Die Ausbeute entspricht nahezu den Forderungen der Theorie. Aus Alkohol krystallisirt der Körper in Form quadratischer Tafeln. Schmelzp. 213°. Er ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, etwas leichter in Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Aether und Petroläther. Durch Säuren lässt er sich nur schwer verseifen, dagegen glatt durch alkoholisches Kali. Wässeriges Alkali löst, verseift aber in der Kälte die Verbindung nicht.

b) Acetylirung mittelst Essigsäureanhydrid.

Es wurden Versuche angestellt mit und ohne Zusatz von Natriumacetat; die Resultate blieben dieselben. Nachdem übrigens nachgewiesen worden war (siehe weiter unten), dass die Acylirung nicht an der Hydroxylgruppe stattfindet, schien ein Zusatz von Natriumacetat unnütz, falls dessen Wirkung wirklich nach Liebermann's Erklärung[1]) in der indermediären Bildung eines Natriumsalzes des betreffenden Oxykörpers (Phenol, Alkohol) besteht.

1 Theil m-Oxyphenyl-p-tolylamin wird mit 4—5 Theilen Essigsäureanhydrid einige Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Zur Entfernung des überschüssigen Anhydrides empfiehlt es sich, die noch heisse Reactionsmasse der Destillation unter vermindertem Drucke zu unterwerfen, wobei das Essigsäureanhydrid zum grössten Theile abdestillirt. Den beim Erkalten erstarrenden Destillationsrückstand löst man in Alkohol. Durch Eingiessen dieser alkoholischen Lösung in

[1]) H. Meyer, Anleitung z. quant. Bestimmung organ. Atomgruppen. Berlin 1897, S. 7.

verdünnte Sodalösung werden die letzten Reste Anhydrid weggelöst; es fällt das Acetylprodukt in fester Form als gelbliches Pulver aus. Man reinigt durch Krystallisation aus Alkohol.

Zur Feststellung, ob ein Mono- oder Di-Acetylderivat vorliege, wurde eine Acetylbestimmung durchgeführt. Nachdem Versuche mit verschiedenen Methoden fehlschlugen, wurde folgendermassen verfahren:

0,5033 Grm. analysenreine Substanz wurden in einem kleinen sehr weithalsigen Rundkolben mit 20 Ccm. einer 5 procent. alkoholischen Kalilauge während 12 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, hierauf zur Trockne eingedampft. Das gebildete Kaliumacetat wurde mittelst Phosphorsäure zersetzt und die Essigsäure durch Destillation gewonnen und titrirt.

1. Angewandt: 0,5033 Grm. Substanz.
2. Angewandt: 0,5001 Grm. Substanz.
1. Verbraucht: 21,0 Ccm. $^1/_{10}$ n-NaOH.
2. Verbraucht: 20,8 Ccm. $^1/_{10}$ n-NaOH.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$:	Gefunden:	
	1.	2.
Essigsäure 24,89	25,03	24,95 %.

Verbrennung.

3. 0,1865 Grm. Subst. gaben 0,1052 Grm. H_2O u. 0,5113 Grm. CO_2.
4. 0,1300 Grm. Subst. gaben 0,0730 Grm. H_2O u. 0,3562 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$:	Gefunden:	
	3.	4.
C = 74,68	74,76	74,72 %
H = 6,22	6,26	6,24 „.

Verbrennung und Acetylbestimmung deuten unzweifelhaft auf ein Monacetylderivat; es bleibt nun noch festzustellen, ob sich die Acetylirung an der Imidgruppe oder an der Hydroxylgruppe vollzogen hat. Zu diesem Zwecke wurde einerseits versucht, den Acetylkörper zu ätherificiren, anderseits das m-Aethoxyphenyl-p-tolylamin zu acetyliren und die beiden erhaltenen Produkte zu vergleichen.

Aethylirung des Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamins.

2,4 Grm. Acetylkörper wurden in 30 Grm. Alkohol gelöst, in dieser Lösung 4 Grm. fein pulverisirtes Baryumhydroxyd suspendirt, unter gutem Umschütteln 1,6 Grm. Jodäthyl tropfenweise zugefügt, wobei sich die Masse ohne merk-

liche Erwärmung zunächst röthlich, dann braun färbt. Zur Vollendung der Reaction wurde ca. zwei Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Jodäthylgeruch völlig verschwunden war. Der Alkohol wurde nun abdestillirt und aus dem Rückstand, bestehend aus BaJ_2, $Ba(OH)_2$, $BaCO_3$ und dem gesuchten Aether, letzteren mit Aether ausgezogen. Nach Abdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein gelbes Oel, das nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol-Wasser krystallisirt der neue Körper in massiven, sehr schön ausgebildeten farblosen quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 61°.

Weit einfacher und glatter gestaltet sich die Aethylirung mit Diäthylsulfat.

4,8 Grm. Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin (1 Mol.) wurden in 50 Grm. 10proc. Natronlauge in der Kälte gelöst und mit 3,1 Grm. Diäthylsulfat (1 Mol.) versetzt. Nach einigen Stunden war die Bildung heller Oeltröpfchen erfolgt, welche nach dreitägigem Stehen, rascher beim Schütteln auf der Schüttelmaschine, zu gelblichen Knollen erstarrten. Diese wurden filtrirt, zerdrückt und mit Wasser neutral gewaschen. Aus Alkohol-Wasser ergab dieses Produkt dieselben quadratischen Tafeln (Schmelzp. 61°) wie bei dem ersten Versuche.

Die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$R.OH + NaOH + SO_2(OC_2H_5)_2 = R.OC_2H_5 + SO_2\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

1. 0,1395 Grm. Subst. gaben 0,0908 Grm. H_2O u. 0,3868 Grm. CO_2.
2. 0,1377 Grm. Subst. gaben 0,0868 Grm. H_2O u. 0,3850 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_2$:	Gefunden:	
	1.	2.
C = 75,83	75,61	76,25 %
H = 7,06	7,22	7,00 „.

Acetilirung des m-Aethoxyphenyl-p-tolylamins.

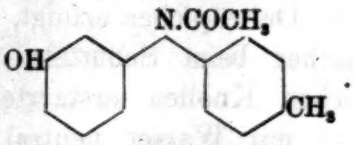
Das uns zur Verfügung stehende m-Aethoxyphenyl-p-tolylamin war ein technisches Produkt, wie es für die Farbstoffdarstellung gebraucht wird. Zur Reinigung wurde es unter vermindertem Druck destillirt und dadurch als wenig gelb gefärbte, krystallinisch erstarrende Masse vom Schmelzpunkt ca. 30° erhalten.

5 Grm. dieses gereinigten Aethers wurden geschmolzen und mit etwas mehr als der theoretischen Menge (2,5 Grm.) Acetylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem die Salzsäureentwickelung aufgehört hatte, wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung erst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen. Nach Abdunsten des Aethers hinterblieb ein gelbbraunes Oel, das bei stärkerem Abkühlen und Reiben krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol-Wasser resultirten dieselben quadratischen Tafeln wie bei den vorigen Versuchen. Schmelzp. 61°.

0,1256 Grm. Substanz gaben 0,0802 Grm. H_2O und 0,3489 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_2$:	Gefunden:
C	75,83	75,75 %
H	7,06	7,09 „ .

Dem Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin kommt somit folgende Formel zu:



Sulfurirung des Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamins.

In einem mit Rührer versehenen Präparatenglas wurden Sulfurirungen durchgeführt mittelst concentrirter Schwefelsäure allein, mittelst monohydratischer Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, schliesslich mittelst 20—25 proc. Oleum mit und ohne Zusatz von Phosphorpentoxyd. Im ersten Falle entsteht direct eine entacetylirte Monosulfosäure, im zweiten ein Gemisch von Monosulfosäure und Acetyldisulfosäure, im dritten Falle Acetyltrisulfosäure. Die Sulfurirverhältnisse gestalten sich also ganz abweichend von denjenigen, die bei Acetyldiphenylamin[1]) festgestellt wurden.

1. Sulfurirung mittelst concentrirter Schwefelsäure.

5 Grm. pulverisirtes Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamin wurden portionenweise in 30 Grm. concentrirte reine Schwefelsäure eingetragen. Es entstand eine dunkelgrüne homogene Lösung, welche nach dreistündigem Erwärmen auf 60°—70°

[1]) Siehe Werdenberg, Dissertation. Zürich 1899.

sich in einen grünlich-grauen Krystallbrei umgewandelt hatte. Erst in diesem Zustand war eine herausgenommene Probe sodalöslich. Das Sulfurirgemisch wurde nach dem Erkalten in wenig Eiswasser gegossen, wobei ein brauner flockiger Niederschlag ausfiel und starker Geruch nach Essigsäure auftrat. Nach längerem Stehen erwies sich die Fällung als krystallinisch, gab keine Essigsäurereaction, wogegen Schwefel leicht nachzuweisen war; es war folglich Sulfurirung und Verseifung zugleich eingetreten. Das Baryumsalz enthielt die erwartete Menge Ba:

0,2422 Grm. Substanz lieferten, mit H_2SO_4 im Platintiegel abgeraucht, 0,0820 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{13}H_{12}NO_4S)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	19,76	19,82 %.

2. Sulfurirung mittelst monohydratischer Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd.

3 Grm. P_2O_5 wurden mit 20 Grm. Monohydrat vermischt und in die bräunliche Lösung nach dem Erkalten 5 Grm. Acetylderivat in sehr kleinen Portionen unter heftigem Umrühren eingetragen. Es entstand hierbei eine dunkelgrüne, dickflüssige Lösung. Nach dem Erwärmen auf 45°—50° während kurzer Zeit erwies sich eine herausgenommene Probe als sodalöslich Das erkaltete Gemisch wurde in ca. 100 Grm. Eiswasser gegossen; es entstand eine Trübung, die sich beim Stehen noch ziemlich vermehrte. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wog trocken 1,7 Grm. und bestand aus entacetylirter Monosulfosäure. Das Filtrat wurde (um Verseifung zu vermeiden) in der Kälte mit Baryumcarbonat neutralisirt, vom $BaSO_4$ abfiltrirt, eingedampft und der Eindampfrückstand durch Umkrystallisiren von dem darin befindlichen Baryumacetat befreit. Es blieb ein in weissen Nädelchen krystallisirtes Salz zurück, welches Acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamindisulfosaures Baryum + 1 aq darstellt.

0,6299 Grm. exsiccatortrockne Subst. verloren bei 120° 0,0218 Grm H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}NO_8S_2Ba + 1H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,3	3,4 %.

1. 0,3000 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1327 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,2878 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,1223 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_8S_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	25,55	26,01	24,99 %

3. Sulfurirung mittelst Oleum von verschiedener Stärke mit und ohne Zusatz von Phosphorpentoxyd.

Verwendet man rauchende Schwefelsäure von 15, 20, 25 oder 30 % Anhydridgehalt, so entsteht glatt, mit oder ohne Zusatz von P_2O_5 eine Acetyltrisulfosäure.

5 Grm. Acetylprodukt wurden in kleinen Portionen in 20 procent. Oleum unter Eiskühlung eingetragen; es entstand eine grünlichbraune Flüssigkeit, welche nach kurzem Erwärmen auf 40° vollständig sodalöslich wurde. Nach dem Eingiessen in Eiswasser wurde, wie gewohnt, auf Baryumsalz verarbeitet. Das acetyl-m-oxyphenyl-p-tolylamintrisulfosaure Baryum ist äusserst leicht löslich in Wasser und konnte trotz verschiedener Versuche nicht krystallisirt erhalten werden.

1. 0,2653 Grm. Substanz lieferten 0,1362 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,3102 Grm. Substanz lieferten 0,1574 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{15}H_{12}NO_{11}S_3)_2Ba_3$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	30,6	30,18	29,83 %

Sulfurirung von m-Oxyphenyl-p-tolylamin.

Aehnliche Resultate wie bei den oben beschriebenen Versuchen werden durch Sulfurirung des nicht acetylirten Produktes erzielt. Auch hier entstehen Mono-, Di- und Trisulfosäuren. Die Ausführung der Versuche geschah wie beim Acetylderivat angegeben. Näheres ist aus nebenstehender Tabelle ersichtlich.

m-Oxyphenyl-p-tolylaminmonosulfosäure.

Die Darstellung dieser Sulfosäure geschieht analog derjenigen, die schon 1894 in einem Patente als Oxydiphenylaminmonosulfosäre[1]) beschrieben ist. Die beiden Säuren, von

[1]) D.R.P. 76415, Kl. 12.

100 Grm. m-Oxyphenyl-p-tolylamin liefern bei der

Sulfurirung mit	Monosulfosäure		Disulfosäure		Trisulfosäure	
		Ausbeute in % der theoret.		Ausbeute in % der theoret.		Ausbeute in % der theoret.
Schwefelsäure concentrirt (66° Bé) . .	128 Grm.	91,8 %	15,6 Grm.	8,6 %	—	—
Schwefelsäuremonohydrat	104 Grm.	74,2 %	46,5 Grm.	25,8 %	—	—
Oleum von 2 % SO_3-Gehalt	64 Grm.	45,6 %	98,1 Grm.	54,4 %	—	—
„ „ 5 % „	42 Grm.	29,9 %	126,4 Grm.	70,1 %	—	—
„ „ 7 % „	36 Grm.	25,6 %	134,2 Grm.	74,4 %	—	—
„ „ 9 % „	20 Grm.	14,2 %	154,7 Grm.	85,8 %	—	—
„ „ 10 % „	15 Grm.	10,6 %	126,6 Grm.	70,2 %	42,3 Grm.	19,2 %
„ „ 15 % „	—	—	73,6 Grm.	40,8 %	130,7 Grm.	59,2 %
„ „ 20 % „	—	—	—	—	220,6 Grm.	100 %
„ „ 25 % „	—	—	—	—	220,6 Grm.	100 %

denen die unserige nur ein höheres Homologes darstellt, besitzen überhaupt grosse Aehnlichkeit.

50 Grm. destillirtes m-Oxyphenyl-p-tolylamin werden portionsweise unter beständigem gutem Umrühren in 125 Grm. reine concentrirte Schwefelsäure eingetragen, Dauer $^1/_2$ Stunde. Das Gemisch erwärmt sich dabei auf 40°—50°. Nach beendetem Eintragen erwärmt man so lange im siedenden Wasserbade, bis eine Probe sich in verdünnter Sodalösung klar löst. Dies ist nach drei- bis vierstündigem Erhitzen der Fall. Das Gemisch wird kalt gerührt und stellt dann einen dicken, glänzendgrünen Krystallbrei, bestehend aus mikroskopischen quadratischen Tafeln, dar. Verwendet man mehr als die oben angegebene Menge Schwefelsäure, so scheidet sich die Monosulfosäure nicht aus; man erhält dann grüne, dickflüssige Lösungen. Man giesst das Sulfurirgemisch in 500 Grm. Eiswasser, filtrirt nach 12stündigem Stehen die bräunliche, krystallinisch ausgeschiedene Sulfosäure ab, wäscht gut mit Wasser, presst und trocknet bei 90°. In trocknem Zustande ist die rohe Säure hell lila gefärbt. Aus dem Filtrat gewinnt man die geringe Menge an vorhandener Disulfosäure durch Neutralisation mit Baryumcarbonat. Zur Reinigung der Monosulfosäure eignet sich sehr gut das leicht krystallisirende Kaliumsalz. Man suspendirt die Säure in Wasser, neutralisirt sorgfältig mit Pottasche und lässt das Kaliumsalz auskrystallisiren. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Salze erhält man durch Zersetzung mit Salzsäure die Monosulfosäure in Form weisser, mikroskopisch kleiner, quadratischer Tafeln.

Die neue Säure ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem. In der Lösung der Alkalisalze erzeugt Bleinitrat einen voluminösen weissen Niederschlag, Chlorbaryum (beim Stehen) eine weisse krystallinische Fällung, Kupfersulfat eine grüne Lösung, Merkuronitrat eine gelbe Fällung, Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

0,3126 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,2605 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_4S$:	Gefunden:
S	11,46	11,33 %.

Salze der m-Oxyphenyl-p-tolylaminmonosulfosäure.

Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz, welches am besten durch Neutralisation einer wässerigen Suspension der Monosulfosäure mittelst Pottasche oder Kalihydrat gewonnen wird, ist leicht löslich in heissem, schwer in kaltem Wasser und krystallisirt daraus in perlmutterglänzenden dünnen Blättchen. Aus sehr verdünnten Lösungen kann es auch in Form von Nadeln erhalten werden.

0,3000 Grm. bei 98° getrocknete Substanz wurden 4 Stunden lang in trocknem Wasserstoffstrome auf 120° erhitzt, ohne einen merkbaren Gewichtsverlust aufzuweisen. Krystallwasser = 0.

0,2968 Grm. Substanz gaben, mit H_2SO_4 im Platintiegel abgeraucht, 0,0794 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}NO_4SK$:	Gefunden:
K	12,2	12,02 %.

Natriumsalz.

Wird dem Kaliumsalz analog dargestellt, es krystallisirt in Nädelchen und ist etwas leichter löslich als das Kaliumsalz.

0,3000 Grm. bei 98° getrocknete Substanz verloren bei weiterem Erhitzen auf 120° im Wasserstoffstrome nur minimal an Gewicht. Krystallwasser = 0.

0,2956 Grm. Substanz gaben, mit H_2SO_4 im Platintiegel abgebraucht, 0,0655 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}NO_4SNa$:	Gefunden:
Na	7,6	7,3 %.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wird durch Neutralisation einer heissen wässerigen Suspension der Säure mit Baryumcarbonat oder Barythydrat dargestellt. Es krystallisirt in sehr kleinen bräunlich gefärbten Nädelchen ohne Krystallwasser und ist selbst in heissem Wasser schwer löslich.

0,2690 Grm. Substanz gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0989 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{13}H_{12}NO_4S)_2Ba$:	Gefunden:
Ba	19,7	19,6 %.

m-Oxyphenyl-p-tolylamindisulfosäure.

Disulfosäure entsteht stets als Nebenprodukt bei der Monosulfosäure-Darstellung, ferner bei Sulfurirung mittelst Oleum unter 15% SO_3-Gehalt neben Trisulfosäure. Die beste Ausbeute erzielt man bei Anwendung von 9 procent. Oleum (siehe Tabelle.) Von der Monosulfosäure lässt sie sich durch Behandeln in kaltem Wasser, in welchem die erstere fast unlöslich ist, trennen. Zur Entfernung der Trisulfosäure benützt man die Baryumsalze. Das disulfosaure Baryusmalz ist schwerer löslich. Aus dem letzteren kann man die freie Säure durch sorgfältiges Zersetzen mit Schwefelsäure als grünliche, undeutlich krystallinische Masse gewinnen. In der Lösung ihrer Alkalisalze erzeugt Merkuronitrat eine gelbe, Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung.

Salze der m-Oxyphenyl-p-tolylamindisulfosäure.

Kaliumsalz.

Wird durch Umsetzen des Baryumsalzes mit Pottasche erhalten. Es ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus einer mit Alkohol versetzten concentrirten, wässerigen Lösung in weissen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen.

0,3000 Grm. bei 98° getrocknete Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° nur minimal an Gewicht. Krystallwasser = 0.

0,2768 Grm. Substanz gaben, mit H_2SO_4 im Platintiegel abgeraucht, 0,1100 Grm. K_2SO_4.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_7S_2K_2$:	Gefunden:
K	17,93	17,85 %.

Natriumsalz.

Wird analog dem Kaliumsalz erhalten; es krystallisirt in weissen Nädelchen.

0,3000 Grm. bei 98° getrockneter Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° nur minimal an Gewicht. Krystallwasser = 0.

0,2652 Grm. Substanz gaben, mit H_2SO_4 im Platintiegel abgeraucht, 0,0931 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_7S_2Na_2$:	Gefunden:
Na	11,41	11,38 %.

Baryumsalz.

Dieses Salz wurde stets bei der Neutralisation des Sulfurirgemisches mit Baryumcarbonat erhalten. Beim Einengen seiner Lösung scheidet es sich in Form hellröthlichbrauner Nadeln ab, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,5502 Grm. bei 98° getrocknete Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 0,0200 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_7S_2Ba$, $1H_2O$:	Gefunden:
H_2O	3,5	3,7 %.

1. 0,2573 Grm. wasserfreie Substanz lieferten 0,1223 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,2784 Grm. wasserfreie Substanz lieferten 0,1318 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_7S_2Ba$:	Gefunden: I.	2.
Ba	27,73	27,94	27,83 %.

m-Oxyphenyl-p-tolylamintrisulfosäure.

Trisulfosäure entsteht neben Disulfosäure bei der Sulfurirung mit Oleum von 10—15% SO_3-Gehalt. Wendet man 20—25 procent. Oleum an, so bildet sich ausschliesslich Trisulfosäure. Sie wird, wie die Disulfosäure, bei der Verarbeitung des betreffenden Sulfurirgemisches in Form ihres Baryumsalzes gewonnen. Krystallisirversuche an Na-, K-, Cu-, Pb-, Ba-salz und an der freien Säure blieben resultatlos. Zur Analyse gelangte das durch Eindampfen als bräunliches Pulver erhaltene Baryumsalz.

0,5000 Grm. bei 98° getrocknetes Salz wiesen nach dreistündigem Erhitzen auf 120° keinen merklichen Gewichtsverlust auf. Krystallwasser = 0.

1. 0,1967 Grm. Substanz lieferten 0,1008 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,2104 Grm. Substanz lieferten 0,1102 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{13}H_{10}NO_{10}S_3)_2Ba_3$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	30,06	30,13	30,79 %.

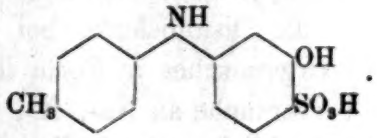
Sulfosäure des symmetrischen Di-p-tolylrhodamins.

Die aus m-Oxyphenyl-p-tolylamin mittels Schwefelsäure erhaltene Monosulfosäure liefert beim Verschmelzen mit Phtal-

säureanhydrid ein schwefelhaltiges Rhodamin, welches, seiner Bildung nach, als Disulfosäure des schon längst bekannten symmetrischen Di-p-tolylrhodamins aufzufassen ist. Die directe Darstellung sulfurirter Rhodamine durch Verschmelzen von Sulfosäuren gewisser m-Amidophenolderivate mit Phtalsäureanhydrid ist an einem Beispiel in einem Patente[1]) der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin dargelegt.

Es ist sehr unwahrscheinlich, dass dieses Verfahren, bei welchem secundäre Reactionen, wie theilweise Abspaltung der Sulfogruppen, schwer zu vermeiden sind, in der Praxis Anwendung gefunden hat. Die sulfurirten Rhodamine, welche im Handel vorkommen, werden wohl ausschliesslich durch nachträgliches Sulfuriren der Rhodaminbasen gewonnen.

Für unsern Fall ist jedoch die Farbstoffbildung aus genannter Sulfosäure nicht ohne Wichtigkeit, weil sie einen Beitrag zur Lösung der Constitutionsfrage liefert. Wir ersehen daraus, dass die Para-Stellung zur Imidgruppe frei sein muss und können von den verschiedenen möglichen Formeln für die Oxyphenyl-p-tolylaminmonosulfosäure wenigstens folgende ausausschliessen:[2])



Zu einem Farbstoff mit gleichen Eigenschaften und von ähnlicher, wenn nicht gleicher Constitution gelangt man bei der Sulfurirung des durch Condensation von m-Oxyphenyl-p-tolylamin mit Phtalsäureanhydrid erhaltenen Di-p-tolylrhodamin. Die Sulfurirung geht bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure bei 80°—100° sehr glatt unter Bildung einer einheitlichen Disulfosäure von statten.

Beide Farbstoffe stellen in Form der freien Sulfosäure bronzeglänzende blauviolette Pulver dar, welche in Wasser nahezu unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Ihre Alkalisalze dagegen lösen sich in Wasser und in Alkohol sehr leicht mit kirschrother Farbe. Sie färben die thierische Faser in satten blauvioletten Tönen an.

---

[1]) D.R.P. 80065, Kl. 22.

[2]) Vergleiche unten die Phenazinbildung.

A) Darstellung der Di-p-tolylrhodamindisulfosäure aus m-Oxyphenyl-p-tolylaminmonosäure.

10 Grm. trockene Monosulfosäure (2 Mol.) und 3 Grm. Phtalsäureanhydrid (etwas mehr als 1 Mol.) werden, nachdem sie im Mörser innig gemischt worden sind, in einem dickwandigen engen Becherglase unter zeitweisem Umrühren im Oelbade erhitzt. Die Farbstoffbildung beginnt bei 140°—150°, bei welcher Temperatur die Masse zähe wird. Nach ca. zweistündigem Erhitzen auf 170° zeigt die Schmelze eine homogene blauviolette Farbe. Die pulverisirte blaue Masse wird mit warmer verdünnter Sodalösung ausgezogen. Ist die Schmelze sorgfältig durchgeführt worden, so geht alles mit schön kirschrother Farbe in Lösung. (Bei Anwendung von Chlorzink als Condensationsmittel wird die Sulfogruppe quantitativ abgespalten, man erhält dann ein schwefelfreies blauviolettes Produkt, das zweifellos der Hauptsache nach aus Di-p-tolylrhodamin besteht.) Der alkalische Auszug wird mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich die freie Rhodaminsulfosäure in Form blauer Flocken ausscheidet. Man filtrirt, wäscht aus, löst wieder in möglichst wenig Soda und erhält dann durch Fällen mit Salzsäure den Farbstoff in reinem Zustande.

1. 0,2946 Grm. Substanz gaben 11,66 Ccm. N, bei 716 Mm. 18°.
2. 0,3272 Grm. Substanz gaben 12,70 Ccm. N, bei 715 Mm. 18°.
3. 0,1894 Grm. Substanz gaben im Rohr 0,1293 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{34}H_{27}N_2O_6S_2$:	Gefunden:		
		1.	2.	3.
N	4,17	4,30	4,21	—
S	9,54	—	—	9,39 %

B) Darstellung der Di-p-tolylrhodamindisulfosäure aus Di-p-tolylrhodamin.

a) Rhodaminbase.

Dieser Körper wurde nach dem Verfahren der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel dargestellt.[1])

20 Grm. m-Ophyphenyl-p-tolylamin, 8 Grm. Phtalsäureanhydrid und 1,4 Grm. Chlorzink werden in geschlossenem Ge-

[1]) Siehe R. Gnehm und J. Schmidt, Amerik. Patente 413048, 413049, 413050.

fässe unter Umrühren vier Stunden lang auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten extrahirt man aus der pulverisirten Schmelze das unveränderte Amin mit verdünnter heisser Salzsäure, hierauf die überschüssige Phtalsäure mit heissem, verdünntem Ammoniak, schliesslich wäscht man mit heissem Wasser tüchtig aus. Auf diese Weise wird die freie Rhodaminbase als blauviolettes Pulver erhalten.

b) Sulfurirung der Rhodaminbase.

10 Grm. reines Di-p-tolylrhodamin werden unter Umrühren in 30 Grm. concentrirte Schwefelsäure eingetragen. Es tritt unter Selbsterwärmung theilweise Lösung ein. Man erwärmt nun so lange im siedenden Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe in alkalischem Wasser löslich ist. Ist dies der Fall, so wird die kalt gewordene, dickflüssige, röthlichviolette Lösung in ca. 100 Ccm. kaltes Wasser einfliessen gelassen. Die gesuchte Sulfosäure scheidet sich in blauen Flocken aus. Durch Filtration und Auswaschen mit Wasser entfernt man den grössten Theil der anhaftenden Schwefelsäure. Zur weiteren Reinigung verfährt man wie unter A angegeben. Das auf diesem Wege gewonnene Produkt sieht dem oben beschriebenen auch unter dem Mikroskop sehr ähnlich; es besteht aus kleinen blauen, undeutlich krystallinischen Flocken.

0,2015 Grm. Substanz gaben im Rohr 0,1441 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{34}H_{27}N_2O_9S_2$:	Gefunden:
S	9,54	9,83 %

Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin.

Es war zu vermuthen, dass, analog der Bildung von p-Nitrosodiphenylamin, aus dem von Hatschek und Zega[1]) dargestellten Nitrosamin mittelst der Fischer und Hepp'schen Reaction durch Umlagerung ein p-Nitrosoderivat erhältlich sei. Die Versuche bestätigten die Annahme.

Es sei hier noch die Darstellung des Nitrosamins, die von derjenigen der Originalarbeit[2]) etwas abweicht, in Kürze beschrieben.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 33, 216. [2]) Das.

Darstellung von m-Oxyphenyl-p-tolylnitrosamin,

$$C_6H_4(OH)$$
$$\diagdown N.NO.$$
$$C_6H_4(CH_3)$$

100 Grm. destillirtes m-Oxyphenyl-p-tolylamin (1 Mol.) werden in 500 Grm. Alkohol gelöst und mit 49,6 Grm. concentrirter 37,23 procent. Salzsäure (1 Mol.) versetzt. Zu dieser Lösung, die durch Einstellen in eine Eis-Kochsalzmischung auf — 5° gebracht worden ist, giebt man unter fortwährendem Umrühren langsam eine Lösung von 35,4 Grm. 98 procent. Natriumnitrit (1 Mol.) in 1 Liter Wasser. Sorgt man für gute Kühlung (man lässt am besten die Temperatur nicht über 0° steigen) und tüchtiges Umrühren, am zweckmässigsten mittelst eines Rührwerks, so erhält man ein braunes und für weitere Versuche genügend reines Nitrosamin. Schon nach dem Zufügen der ersten 200 Ccm. Nitritlösung beginnt die Ausscheidung des Nitrosamines in feinen rothgelben Nädelchen. Nach beendetem Eintragen des Nitrites lässt man einige Stunden in der Kälte stehen, saugt dann den voluminösen, krystallinischen Niederschlag auf einer Nutsche ab und wäscht tüchtig mit Wasser nach. Das Filtrat ist intensiv rothbraun gefärbt, enthält aber nur noch Spuren des Nitrosokörpers. Der Filterrückstand wird über Schwefelsäure getrocknet und stellt dann ein cacaofarbenes Krystallpulver dar. (Schmelzp. 120°.) Die Ausbeute ist nahezu die theoretische. Zur Reinigung wird das Rohprodukt am zweckmässigsten in warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit warmem Wasser bis zur gelinden Trübung versetzt. Es krystallisirt das Nitrosamin in nur noch schwach gelblich gefärbten flachen Nadeln, seltener in compakten rhombischen Tafeln aus. Das reine Produkt schmilzt bei 127°, also 20° höher als in der Litteratur angegeben ist. Dass trotzdem wirklich m-Oxyphenyl-p-tolylnitrosamin vorliegt, zeigt die Nitrosaminreaction und die Analyse.

1. 0,1253 Grm. Subst. lieferten 13,9 Ccm. N, bei 723,5 Mm. und 17,7°.
2. 0,1317 Grm. Subst. lieferten 14,45 Ccm. N, bei 729,9 Mm. und 15,2°.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:	
		1.	2.
N	12,23	12,26	12,31 %

Umlagerung des Oxyphenyl-p-tolylnitrosamins in p-Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin.

Im allgemeinen geschieht die Umlagerung in ätherischer Lösung; in unserm Falle dagegen erwies sich die Anwendung einer alkoholischen Lösung für praktischer.

1 Theil des nach obiger Vorschrift gewonnenen Nitrosamin-Rohproduktes wird in 3 Theilen warmem Alkohol gelöst. Diese Lösung wird auf etwas unter 0° abgekühlt und allmählig unter Umrühren mit 4 Theilen gesättigter alkoholischer Salzsäure versetzt, wobei die Temperatur 5° nicht übersteigen soll. Die ursprünglich braune Lösung schlägt alsbald in Dunkelrothbraun um und wird ziemlich dickflüssig, ohne dass jedoch etwas ausfällt. Zur Abscheidung des Nitrosoproduktes rührt man das Reactionsgemisch in ca. 30 Theile (auf das angewandte Nitrosamin bezogen) kaltes Wasser; es fällt ein voluminöser rothbrauner, amorpher Niederschlag aus, der beim Stehen deutlich krystallinisch wird. Durch Absaugen wird der grösste Theil der Mutterlauge entfernt, der Rückstand mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Wird das Waschen gründlich durchgeführt, so kann ein nachträgliches Lösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure, wie es z. B. zur Reinigung des p-Nitrosodiphenylamins angegeben[1]) ist, wegfallen. Das rohe Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin stellt ein rothbraunes, krystallinisches Pulver dar und kann in diesem Zustand für weitere Versuche verwendet werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und zuletzt aus Benzol-Petroläther erhält man dunkelrothe Nadeln, die zerdrückt ein dunkelzinnoberrothes Krystallmehl liefern. Der Schmelzpunkt des reinen p-Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamins liegt bei 162,2°. Reines (und auch rohes, aber säurefreies) Produkt wurde monatelang an der Luft stehen gelassen, ohne dass eine Zersetzung eintrat.

Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Chloroform, warmem Benzol, nahezu unlöslich in Petroläther. In kaustischen Alkalien ist es leicht

[1]) Ann. Chem. 243, 275.

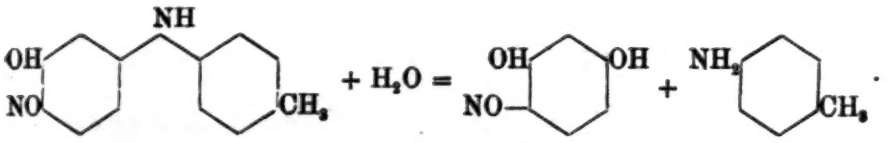
löslich. Concentrirte Schwefelsäure verursacht eine rothviolette Färbung; beim Verdünnen fällt der Körper wieder unverändert aus. Die Darstellung eines salzsauren Salzes wollte nicht gelingen.

1. 0,1260 Grm. Substanz lieferten 13,70 Ccm. N, bei 726 Mm. und 14°.

2. 0,1547 Grm. Substanz lieferten 16,97 Ccm. N, bei 730 Mm. und 16°.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_2$:		Gefunden:	
		1.	2.
N	12,23	12,19	12,26 %

Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin lässt sich durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge im Sinne folgender Gleichung spalten:



Von den zwei Spaltungsprodukten konnte allerdings nur das p-Toluidin nachgewiesen werden; das zweite erleidet wahrscheinlich sofort weitere Zersetzungen.

Hydroxyphenylazotoluidin.

Bekanntlich entsteht aus Nitrosodiphenylamin durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin das von Kimich entdeckte Azophenin. Ein Hydroxyazophenin erhielt Kohler[1]) aus Nitroso-m-oxydiphenylamin. Durch die Darstellung dieses und vieler anderer substituirter Azophenine wurde die Ansicht[2]), dass die Nitrosoverbindungen bei der Azopheninbildung ausschliesslich oxydirend wirken, widerlegt, und das Eintreten des Nitrosokörpers in das Azopheninmolekül bewiesen.

Dementsprechend erhält man aus Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin ein substituirtes Azophenin von der Formel $C_{31}H_{26}N_4O$.

1 Theil Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin wird mit 1 Theil salzsaurem Anilin im Mörser verrieben und mit 4 Theilen Anilin auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit er-

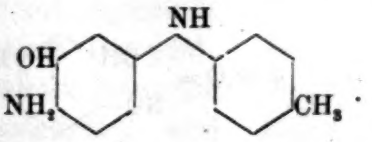
[1]) Ber. 21, (1888) 910. [2]) Das. 20, (1887) 1538.

starrt der anfangs gelöste Schaleninhalt zu einem dicken Krystallbrei. Man lässt erkalten, presst vom überschüssigen Anilin ab und wäscht dann mit verdünntem Alkohol, bis dieser farblos abläuft. Der Rückstand besteht aus braunen Nädelchen. Man krystallisirt aus heissem Toluol, und erhält nach dem Abwaschen der Krystalle mit Aether das Hydroxyphenylazotoluidin in Form hellbrauner Nadeln vom Schmelzp. 190°.

1. 0,1447 Grm. Substanz gaben 15,1 Ccm. N, bei 719 Mm. und 16°.
2. 0,2009 Grm. Substanz gaben 20,8 Ccm. N, bei 717 Mm. und 16,2°.

	Berechnet für $C_{31}H_{26}N_4O$:	Gefunden:	
		1.	2.
N	11,9	11,47	11,31 %

p-Amido-m-oxyphenyl-p-tolylamin,



Diese Base entsteht bei der Reduction des Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamins. Von den verschiedenen Reductionsmitteln eignet sich, wenigstens für Versuche im Kleinen, am besten Schwefelammonium.

1 Theil Nitrosoverbindung wird in 7 Theilen Alkohol gelöst und mit 2 Theilen concentrirtem wässrigem Ammoniak versetzt. In diese Lösung wird unter Eiskühlung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Man erwärmt nun, ohne den Schwefelwasserstoffstrom zu unterbrechen, auf dem Wasserbade, bis die ursprünglich braune Farbe der Lösung einer gelben Platz gemacht hat, ein Zeichen, dass die Reduction vollendet ist. Der Schwefelwasserstoffstrom wird jetzt abgestellt, die noch warme Lösung mit ca. dem gleichen Volumen Wasser versetzt, so dass das Schwefelammonium in Lösung bleibt, wogegen das Reductionsprodukt beim Erkalten auskrystallisirt. Man filtrirt rasch an der Pumpe und erhält durch Lösen des Filterrückstandes in Salzsäure und Uebersättigen mit Soda die freie Base in silbergrauen glänzenden Blättchen, welche sich aber an Luft und Licht sehr rasch dunkelblau färben, ohne jedoch in diesem Zustand einen Unterschied im Schmelzpunkt aufzuweisen. Schmelzp. 149°.

p-Amido-m-oxyphenyl-p-tolylamin ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Methylalkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther. Zur Reinigung wird es aus Alkohol-Wasser umkrystallisirt.

Sein salzsaures und sein schwefelsaures Salz sind in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwer löslich. Sie werden beide in dunkeln Nadeln erhalten, wenn die concentrirte alkoholische Lösung der Base mit der betreffenden wässerigen Säure versetzt wird.

1. 0,1903 Grm. Substanz gaben 21,20 Ccm. N, bei 718 Mm. und 10,4 °.

2. 0,1468 Grm. Substanz gaben 16,38 Ccm. N, bei 718 Mm. und 10,4 °.

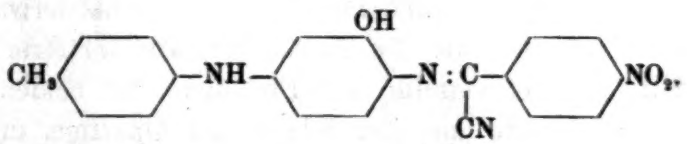
	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O$:	Gefunden:	
		1.	2.
N	13,0	12,55	12,58 %.

Chlorhydrat.

0,1023 Grm. Substanz gaben im Rohr 0,0587 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O$, HCl:	Gefunden:
Cl	14,13	14,21 %.

p-Tolylamido-m-oxyphenyl-μ-cyanazomethin-p-nitrophenyl,



Als p-Nitrosoderivat eines secundären Amines lässt sich der Nitrosokörper in alkalischer Lösung glatt mit p-Nitrobenzylcyanid unter Bildung eines substituirten Azomethins condensiren. [1])

1 Grm. Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin, gelöst in 8 Grm. Alkohol, und eine Lösung von 0,7 Grm. p-Nitrobenzylcyanid in 8 Grm. Alkohol, werden zusammen zum Sieden erhitzt und hierauf mit ca. 1,5 Ccm. einer gesättigten Sodalösung versetzt. Die tiefbraune Lösung scheidet sofort braune Nadeln

[1]) D.R.P. 109486, Kl. 12; E. Sachs, Ber. 32, 2341; Ber. 33, (1900) 959; Ber. 34, (1901) 118.

aus und ist nach kurzem Erwärmen breiartig erstarrt. Man filtrirt, wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction nach, wobei das Condensationsprodukt in hellchocoladebraunen Nädelchen zurückbleibt. Aus Benzol krystallisirt es in zinnoberrothen flachen Nädelchen vom Schmelzp. 152°.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Toluol, schwer löslich in Petroläther. Benzol- und Toluollösung fluoresciren stark. Die concentrirte schwefelsaure Lösung ist tiefgrün gefärbt, mit Wasser wird sie erst prachtvoll blau, dann violett, dann weinroth und zuletzt farblos unter Abscheidung des unveränderten rothen Azomethinkörpers. Die Lösung in alkoholischem Kali ist tiefblauviolett. Aus alkoholisch wässeriger Lösung erzeugt der Körper auf Seide ein schwach fluorescirendes Rosa.

0,1022 Grm. Substanz gaben 12,31 Ccm. N, bei 722 Mm. und 16°.
0,1131 Grm. Substanz gaben 13,60 Ccm. N, bei 722 Mm. und 16°.

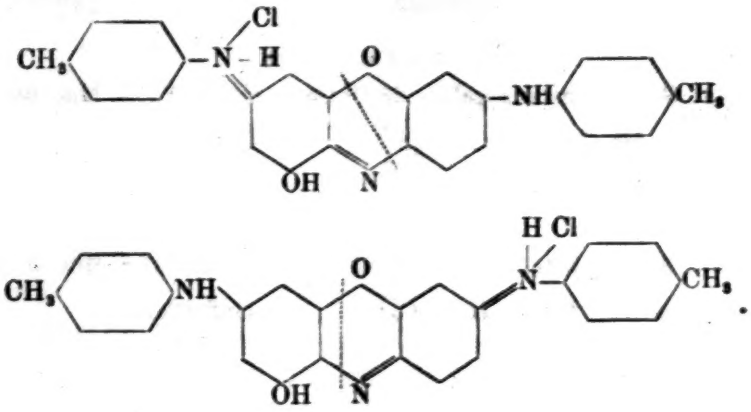
	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4O_3$:	Gefunden:	
		1.	2.
N	15,05	15,16	15,02 %

Farbstoffe aus p-Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin.

Der Nitrosokörper reagirt als p-Nitroso-m-amidophenol einerseits mit Aminen, anderseits, als p-Nitrosoderivat eines secundären Amines, wie die Nitrosoderivate tertiärer Amine (z. B. Nitrosodimethylanilin) mit Phenolen. In beiden Fällen entstehen Farbstoffe aus der Klasse der Oxazime, im ersten Falle sind es Derivate eines hydroxylirten Phenoxazines. Die Bildung dieser Farbstoffe vollzieht sich leicht, wenn man die Componenten in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure zusammen erwärmt. Unter diesen Bedingungen liefert der Nitrosokörper mit Diphenylamin einen grünen, mit Phenyl-α-naphtylamin, mit p-Tolyl-α-naphtylamin, ferner mit Diäthyl- oder Dimethyl-m-amidophenol und mit m-Oxyphenyl-p-tolylamin blaue Farbstoffe. Von den genannten Farbstoffen wurde nur der letzterwähnte in seiner Bildung näher verfolgt und analysirt.

In welcher Stellung die Hydroxylgruppe im Farbstoffmolekül steht, d. h. ob die Hydroxylgruppe der einen oder

der andern Componente an der Ringschliessung theilnimmt, lässt sich weder aus der Bildungsweise noch aus den Analysenergebnissen feststellen. Es liegen also zwei Möglichkeiten für die Formulirung des Farbstoffes vor:



Darstellung des Oxazimfarbstoffes.

5 Grm. Nitroso-m-oxyphenyl-p-tolylamin (3 Mol.) werden zusammen mit 1,4 Grm. m-Oxyphenyl-p-tolylamin (1 Mol.) in 40 Grm. Alkohol, dem 2,1 Grm. concentrirte Schwefelsäure (3 Mol.) zugesetzt worden sind, auf dem Wasserbade erwärmt. Die ursprünglich braune Lösung schlägt nach wenigen Minuten in Grünlichbraun, dann Grün, dann Grünlichblau um, welche Farbe sie auch bei weiterm Erwärmen beihält. Beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff in dunkelblauen, bronceglänzenden Flocken aus, die überstehende Flüssigkeit ist dunkel blaugrün gefärbt. Durch Nutschen und Waschen mit kaltem schwefelsäurehaltigem Alkohol wird der Farbstoff vom anhaftenden Amido-m-oxyphenyl-p-tolylamin befreit, welches, zum Unterschied von jenem, in Alkohol leicht löslich ist. Trocken stellt der Farbstoff ein dunkelblaues bronzeglänzendes Pulver dar.

Zur Darstellung der freien Farbstoffbase wird die alkoholische Lösung des Sulfates mit wässerigem Ammoniak zersetzt, wobei die Base in kleinen blauschwarzen Nadeln ausfällt.

Sie ist in Benzol und Aether mit blaustichig rother, in Alkohol mit blauer, in Eisessig mit blaugrüner Farbe löslich,

unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und wässerigen Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie mit blauer Farbe; auf Zusatz von Wasser werden die betreffenden Salze wieder blau gefällt. Alkoholisches Kali erzeugt eine blauviolette Lösung.

Sulfat des Farbstoffes:[1])

0,3687 Grm. Substanz gaben 28,10 Ccm. N, bei 730,9 Mm. und 14°.

	Ber. für $C_{26}H_{21}N_3O_2, H_2SO_4$:	Gefunden:
N	8,31	8,60 %.

Farbstoffbase:

0,2819 Grm. Substanz gaben 21,62 Ccm. N, bei 731,3 Mm. u. 14,6°.

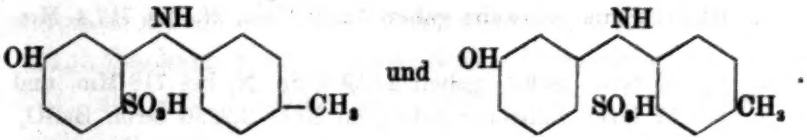
	Berechnet für $C_{26}H_{21}N_3O_2$:	Gefunden:
N	10,31	9,84 %.

m-Oxyphenyl-p-tolylnitrosaminsulfosäure.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die oben beschriebene Monosulfosäure des m-Oxyphenyl-p-tolylamins entsteht ein sulfurirtes Nitrosamin, welches, wie das unsulfurirte, bei der Behandlung mit alkoholischer Salzsäure eine Aenderung erfährt; jedoch entsteht wider Erwarten kein p-Nitrosokörper, sondern ein Phenazin, eine Erscheinung, welche übrigens schon Fischer und Hepp bei Umlagerungsversuchen am β-Phenylnaphtylnitrosamin beobachtet haben.[2]) Die Phenazinbildung liesse sich sehr leicht erklären, wenn man sich die zweite Para-Stellung in der Nitrosaminsulfosäure durch die Sulfogruppe besetzt denkt, so dass intermediär ein o-Nitrosoderivat entstünde, welches in statu nascendi unter Azinringschluss Wasser abspaltet. Da aber anderseits dieselbe Monosulfosäure mit Phtalsäureanhydrid ein Rhodamin zu bilden im Stande ist[3]), so muss der Grund der Phenazinbildung in der sonstigen Stellung der Substituenten liegen. Immerhin liefert uns das Resultat dieser Umlagerung einen weiteren Beitrag zur Constitutionsfrage, indem dadurch folgende zwei Constitutionsmöglichkeiten ausgeschlossen werden:

---

[1]) Zur Verbrennung wurde die Substanz mit Bleichromat gemischt.
[2]) Ber. 20, (1887) 2473.
[3]) Siehe oben.



Darstellung der Nitrosaminsulfosäure,

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_3(SO_3H)(OH) \end{matrix} \Big\rangle N.NO.$$

20 Grm. m-Oxyphenyl-p-tolylaminmonosulfosäure werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, letzterer sodann in mehr Wasser gegossen, so dass die Flüssigkeit ca. 400 Ccm. misst. Nach Zusatz von 7 Grm. concentrirter Salzsäure wird langsam unter Umrühren die berechnete Menge (5 Grm.) Natriumnitrit, in ca. 40 Ccm. Wasser gelöst, zufliessen gelassen. Man hält durch mässiges Kühlen die Temperatur auf 1°—5°; darunter darf man nicht gehen, da sonst ein Anfrieren an der Gefässwandung nicht zu vermeiden ist. Die anfangs helllila gefärbte Suspension ändert ihre Farbe in Gelblichweiss und wird voluminöser. Auf der Nutsche abgesogen, bleibt die Nitrosaminsulfosäure als hellgelbe glänzende, deutlich krystallinische Substanz zurück. Das Filtrat ist gelb gefärbt und scheidet auf Zusatz von Kochsalz noch wenig Substanz aus. Die Ausbeute entspricht nahezu der Theorie.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man die Säure rein in gelblichen, stark glänzenden, hexagonalen Blättchen.

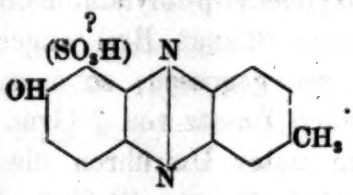
Sie ist sehr schwer löslich in Wasser und in Alkohol, dagegen löst sie sich in heissem verdünnten Alkohol. In kaustischen und kohlensauren Alkalien ist die Säure in der Wärme leicht löslich. Das Natrium- und das Kaliumsalz krystallisiren aus ihren wässrigen Lösungen in bräunlichen, rhombischen Täfelchen.

In der Lösung der Alkalisalze erzeugt Chlorbaryum eine gelbliche Fällung, Bleiacetat einen bräunlichen, voluminösen Niederschlag, Eisenchlorid eine schmutzig röthlichbraune Färbung. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine grüne Lösung.

1. 0,2051 Grm. Substanz gaben 15,80 Ccm. N, bei 717,4 Mm. und 16,2°.[1])
2. 0,3010 Grm. Subst. gaben 24,59 Ccm. N, bei 718 Mm. und 16°.
3. 0,2957 Grm. Substanz gaben im Rohr 0,2250 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_5S$:	Gefunden: 1.	2.	3.
N	9,09	8,41	8,98	—
S	10,37	—	—	10,46 %.

p-Tolyl-m-oxyphenazinsulfosäure,



Zu 60 Grm. concentrirter alkoholischer Salzsäure, die sich in einer Stöpselflasche befinden, giebt man unter Schütteln und Kühlen 10 Grm. trockene m-Oxyphenyl-p-tolylnitrosaminsulfosäure. Die Flasche wird hierauf fest verschlossen und auf die Schüttelmaschine gespannt. Der Inhalt färbt sich bald dunkelviolett; man schüttelt weiter, bis diese Farbe einer grünstichigblauen Platz gemacht hat. Dauer ca. 16 Stunden. Scheint die Farbe sich nicht mehr ändern zu wollen, so giesst man das dickflüssige Reactionsgemisch in 100 Grm. kaltes Wasser; es entsteht eine geringe Fällung, welche sich aber nach 12stündigem Stehen derart vermehrt, dass die Masse zu einem dunkelvioletten Brei erstarrt. Mau saugt auf der Nutsche ab und entfernt den grössten Theil der Säure durch Waschen mit Wasser. Zur weitern Reinigung behandelt man den Niederschlag mit 2procent. Natronlauge, wobei die Phenanzinsulfosäure mit prachtvoll blauvioletter Farbe in Lösung geht. Nach Filtration wird aus dieser Lösung mit Salzsäure die freie Säure wieder in ziemlich reinem Zustande niedergeschlagen. Sie stellt trocken ein violettschwarzes Pulver dar, ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, in Alkohol mit weinrother Farbe schwer löslich und scheidet sich aus der Lösung beim Erkalten in mikrokrystallinischer Form ab. In kohlensaurem, kautischem Alkali und

[1]) Die Verbrennungen wurden mit Bleichromat durchgeführt.

Ammoniak ist sie mit blauvioletter Farbe leicht löslich, ebenso in alkoholischem Kali. Concentrirte Schwefelsäure löst blauviolett; aus der Lösung fällt mit Wasser die Säure wieder unverändert aus.

In der Lösung der Alkalisalze erzeugt Chlorbaryum eine blauviolette Fällung des Baryumsalzes, welches seiner Schwerlöslichkeit wegen ein reines Analysenmaterial liefert. Durch Eindampfen der Alkalisalzlösungen erhält man diese in Form violettschwarzer Pulver, welche in Wasser leicht löslich sind.

p-Tolyl-m-oxyphenazinsulfosäure färbt Wolle und Seide in hübschen blauvioletten Tönen an.

Baryumsalz.

1. 0,2240 Grm. im Wasserstoffstrom bei 110° getrockneter Substanz gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht, 0,0721 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,3042 Grm. lieferten 0,0985 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{13}H_9O_4N_2S)_2Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	19,16	18,92	19,04 %.

Freie Säure:[1])

1. 0,3676 Grm. Substanz gaben 28,20 Ccm. N, bei 718 Mm. und 12°.

2. 0,2863 Grm. Substanz gaben 23,62 Ccm. N, bei 720 Mm. und 16°.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}O_4N_2S$:	Gefunden: 1.	2.
N	9,65	8,58	9,09 %.

Einwirkung von Formaldehyd auf m-Oxyphenyl-p-tolylamin.

Es war interessant, zu untersuchen, wie sich m-Oxphenyl-p-tolylamin gegenüber Formaldehyd verhält, ob es, wie die rein secundären Amine (nach Kalle[2]) bei Condensation von 1 Mol. Amin mit 1 Mol. Aldehyd ein Derivat des Amidobenzylalkoholes, bei Condensation von 2 Mol. Amin mit 1 Mol. Aldehyd ein Diphenylmethanderivat zu bilden im Stande sei, oder ob die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe den Verlauf

[1]) Die Verbrennungen wurden mit Bleichromat durchgeführt.

[2]) D.R.P. 97710, Kl. 12.

der Reaction beeinflusse. Die Versuche in dieser Richtung bestätigten die völlige Analogie mit den im Kalle'schen Patente aufgeführten secundären Aminen.

Die Verschiedenheit der beiden Condensationsprodukte zeigt sich, abgesehen von den physikalischen Eigenschaften, sehr prägnant in dem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Während die Diphenylmethanbase, in alkoholischer Lösung mit Chloranil erwärmt, eine grüne Färbung (wahrscheinlich entsteht dabei das Hydrol) aufweist, bleibt der Amidobenzylalkohol bei gleicher Behandlung unverändert. Dagegen besitzt letzterer die charakteristische Eigenschaft der Amidobenzylalkohole, sich mit einem weitern Molekül Amin zu Diphenylmethankörpern zu condensiren. In der That liefert der hier in Frage kommende p-Tolylamido-m-oxybenzylalkohol mit m-Oxyphenyl-p-tolylamin dasselbe Ditolyldiamidodioxydiphenylmethan, welches bei directer Condensation von 2 Mol. Amin mit 1 Mol. Formaldehyd entsteht.

p-Tolylamido-m-oxybenzylalkohol,

$CH_3—C_6H_4—NH—C_6H_3(OH)CH_2OH$.

10 Grm. m-Oxyphenyl-p-tolylamin (1 Mol.) werden in 40 Grm. Alkohol gelöst und mit 5 Grm. concentrirter Salzsäure (1 Mol.) versetzt. Diese Lösung lässt man langsam in eine Mischung von 4,7 Ccm. 32procent. Formaldehydlösung (1 Mol.) und 40 Grm. Alkohol einfliessen. Die Flüssigkeit färbt sich dabei unter gelinder Erwärmung schön roth und scheidet plötzlich eine prachtvoll zinnoberrothe Substanz, den salzsauren Amidobenzylalkohol, aus. Man lässt einige Stunden stehen, nutscht ab und befreit von eventuell durch einen Ueberschuss an Amin entstandenen Methankörper mittelst kaltem Alkohol. Es hinterbleibt ein zinnoberrothes lockeres Pulver von salzsaurem Tolylamidobenzylalkohol. Zur Darstellung der freien Base behandelt man das rothe Pulver am zweckmässigsten im Mörser mit verdünntem alkoholischem Ammoniak, filtrirt und wäscht bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches mit Alkohol. Es hinterbleibt ein eigelbes, lockeres, amorphes Pulver. Ausbeute nahezu gleich der theoretischen.

Analysenversuche mit dem rothen, salzsauren Produkt ergaben stets zu niedere Procentzahlen an Chlor, was mit der

Unbeständigkeit der Verbindung zusammenhängt; sie verliert bei kurzem Stehen an der Luft Salzsäure.

Krystallisirversuche an der Base sowohl als an frischem Chlorhydrat schlugen alle fehl. Der Körper ist in Wasser und in allen üblichen organischen Solventien so gut wie unmöglich. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich spärlich mit gelber Farbe. Alkoholisches Kali giebt eine hellbraune Lösung; durch Versetzen derselben mit Säure fällt der Körper gelatinös aus. Er lässt sich auf 300° erhitzen, ohne zu schmelzen. Beim Stehen am Licht färbt er sich braun.

Zur Erzielung eines analysenreinen Materials wurde das nach obiger Vorschrift gewonnene Produkt mit Alkohol tüchtig ausgewaschen und im Wasserstoffstrom bei 110° getrocknet.

1. 0,2350 Grm. Substanz gaben 12,97 Ccm. N, bei 734 Mm. und 15°.

2. 0,3173 Grm. Substanz gaben 17,64 Ccm. N, bei 735,4 Mm. und 15°.

3. 0,2060 Grm. Subst. gaben 0,5662 Grm. CO_2 und 0,1148 Grm. H_2O.

4. 0,3374 Grm. Subst. gaben 0,9097 Grm. CO_2 und 0,1913 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}O_2N$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
N	6,11	6,23	6,29	—	—
C	73,36	—	—	74,95	73,53 %
H	6,54	—	—	6,18	6,30 „.

Di-p-tolyldiamidodioxydiphenylmethan.

A) Darstellung aus m-Oxyphenyl-p-tolylamin und Formaldehyd.

Bei der Darstellung des Methankörpers verfährt man zweckmässig gerade umgekehrt wie bei derjenigen des Amidobenzylalkoholes; während man dort die Lösung des Amines zum Formaldehyd zufliessen lässt und so für steten Ueberschuss an diesem während der Reaction sorgt, wird hier die Formaldehydlösung zum Amin gegeben, also dieses im Ueberschuss gehalten, um dadurch die Bildung des Amidobenzylalkoholes zu verhindern.

Eine Lösung von 20 Grm. m-Oxyphenyl-p-tolylamin (2 Mol.) in Alkohol wird mit 10 Grm. concentrirter Salzsäure

(2 Mol.) versetzt und unter Umrühren langsam 4,7 Ccm. 32proc. Formaldehydlösung (1 Mol.) zugegeben. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelrothbraun und erwärmt sich gelinde. Man hält das Reactionsgemisch auf 40°—50°, bis der Formaldehydgeruch verschwunden ist.

Statt den Formaldehyd abzumessen, kann man auch einfach so lange von demselben zusetzen, bis eben die rothe Fällung des Amidobenzylalkoholes auftritt.

Zur Gewinnung der freien Methanbase giesst man die klare braune Flüssigkeit in eine Auflösung von ca. 20 Grm. (calc.) Soda in 550 Ccm. Wasser; es fällt dabei der Methankörper zuerst feinflockig, dann zu bräunlichen, halbfesten Klumpen geballt aus, welche durch Verreiben und Waschen mit Wasser ein helles, graugelbliches, lockeres Pulver liefern, das sich am Licht hellgrauviolett färbt. Die Ausbeute entspricht den Forderungen der Theorie. Krystallisirversuche an der Methanbase blieben ohne Erfolg; ebensowenig gelang es, ein krystallisirtes Chlorhydrat zu erhalten.

Letzteres gewinnt man bei der Sättigung einer trockenen Benzollösung der freien Base mit trockenem Salzsäuregas. Es fällt als gallertartiger, grüner Niederschlag, welcher nach Filtration auf Thon gestrichen, ein nur noch sehr gering gefärbtes, amorphes Pulver darstellt. Schmelp. 213°.

Auch dieses Chlorhydrat verliert, wie dasjenige des Amidobenzylalkoholes, beim Stehen Salzsäure und färbt sich dabei grünlich. Chlorbestimmungen an frischem Produkt ergaben immerhin für ein Dichlorhydrat genügend stimmende Zahlen. Zur Darstellung analysenreiner Methanbase wurde diese zunächst in das Chlorhydrat verwandelt und dieses mittelst Soda wieder zersetzt. Durch tüchtiges Auswaschen mit Wasser konnte auf diese Weise ein aschenfreies, hellgraues Produkt erhalten werden. Schmelzp. 118° (nicht scharf, sintert schon vorher zusammen).

Di-p-tolyldiamidodi-m-oxydiphenylmethan ist leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton, Chloroform, Aether, schwerer löslich in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Anilin, unlöslich in Wasser und Ligroin. Beim Verdunsten seiner Lösungen bleibt die Methanbase als glasige Masse zurück. In wässrigen Alkalien ist sie unlöslich; es scheint also der saure Phenol-

charakter durch den Eintritt der CH_2-Gruppe bedeutend abgeschwächt zu werden, was auch die Möglichkeit der Bildung eines einigermassen beständigen Chlorhydrates erklärt. Concentrirte Schwefelsäure löst die Methanbase in der Kälte grünlich; beim Erwärmen auf ca. 100° wird die Lösung bläulich und scheidet beim Eingiessen in Wasser einen schwefelhaltigen violettblauen Körper aus, der in heisser Soda löslich ist. Erhitzt man dagegen die schwefelsaure Lösung auf 120°—140°, so entsteht ein in Wasser völlig lösliches dunkelviolettes Produkt. Wir haben es hier wahrscheinlich mit Körpern zu thun, die durch Anhydrisirung[1]) und Sulfurirung zugleich entstanden sind. Diese Produkte wurden nicht näher untersucht.

Ein Versuch, die Methanbase durch Destillation unter vermindertem Druck zu reinigen, schlug fehl. Dieselbe wurde dabei unter Rückbildung von m-Oxyphenyl-p-tolylamin zersetzt.

B) Darstellung aus dem p-Tolylamido-oxybenzylalkohol.

10 Grm. p-Tolylamido-m-oxybenzylalkohol (1 Mol.) werden portionenweise in eine Lösung von 8,7 Grm. m-Oxyphenyl-p-tolylamin (1 Mol.) und 5 Grm. concentrirte Salzsäure eingetragen. Durch gelindes Erwärmen beschleunigt man die Reaction, es tritt klare Lösung ein unter Bildung des Methankörpers. Die Abscheidung und Reinigung geschieht wie oben beschrieben.

Chlorhydrat:

1. 0,3518 Grm. Substanz gaben im Rohr 0,2068 Grm. AgCl.
2. 0,2187 Grm. Substanz gaben im Rohr 0,1190 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{27}H_{26}N_2O_2$, 2HCl:	Gefunden: 1.	2.
Cl	14,69	14,54	13,46 %

Methanbase:

1. 0,3700 Grm. Substanz gaben 23,47 Ccm. N, bei 726 Mm. und 17°.
2. 0,3432 Grm. Substanz gaben 21,65 Ccm. N, bei 724 Mm. und 18°.

	Berechnet für $C_{27}H_{26}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
N	6,82	7,01	6,92 %

[1]) Vergl. Pyroninbildung aus Dimethyl-m-amidophenol + CH_2O D.R.P. 65739, Kl. 22.

Einwirkung von Brom auf m-Oxyphenyl-p-tolylamin.

Es ist gleichgültig, auf welche Weise und in welchen Mengenverhältnissen man Brom auf m-Oxyphenyl-p-tolylamin einwirken lässt, immer entsteht ein Pentabromderivat. Im Folgenden mögen einige dieser Versuche kurz geschildert werden.

1. 5 Grm. Amin (1 Mol.) wurden in alkoholischer Lösung allmählich unter Kühlung mit 4,02 Grm. Brom (2 Mol.) versetzt. Nachdem die Anfangs ziemlich heftige Bromwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, wurde bis zum Verschwinden des Bromgeruches auf dem Wasserbade erwämt. Es schieden sich dabei wenig weisse compakte Kryställchen ab, deren Menge durch Eindunsten des Lösungsmittels etwas vermehrt wurde. In der Lösung konnte leicht unverändertes m-Oxyphenyl-p-tolylamin nachgewiesen werden. Die weissen Krystalle waren Pentabromderivat.

2. 5 Grm. Amin wurden im Mörser mit überschüssigem Brom zerrieben. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung entstand ein gelbes Pulver, das nach Waschen mit Wasser und kaltem Alkohol aus heissem Alkohol umkrystallisirt, dasselbe Pentabromderivat, wie der erste Versuch, lieferte.

3. Das gleiche Resultat wurde erzielt bei Anwendung von Brom in Chloroformlösung.

4. 5 Grm. Amin (1 Mol.) wurden portionenweise in ein 4,02 Grm. (2 Mol. enthaltendes Bromwasser (200 Cccm.) eingetragen. Nach kurzem Schütteln war dem Wasser alles Brom entzogen und am Boden des Gefässes sammelte sich eine graue halbfeste Masse. Es lag auch hier wieder die dem Brom entsprechende Menge Pentabromderivat neben unverändertem Amin vor, welch letzteres mit kaltem Alkohol weggewaschen werden konnte.

5. Bei einer Wiederholung des vorhergehenden Versuches unter Anwendung einer zur Bildung von Pentabrom-m-oxyphenyl-p-tolylamin zureichenden Menge Brom (10 Mol.) wurde eine den Forderungen der Theorie entsprechende Menge an Pentabromderivat in befriedigender Reinheit erhalten.

Zur Reinigung wird das Pentabrom-m-oxyphenyl-p-tolylamin in heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten, oder vollständiger beim Vermischen mit warmem Wasser bis zu beginnender Trübung, krystallisirt es in Form weisser perlmutter-

glänzender rhombischer Tafeln aus. Es ist in den üblichen organischen Solventien schwer löslich. In concentrirter Schwefelsäure ist es löslich und fällt beim Verdünnen der Lösung wieder unverändert aus. Schmelzp. 203°—204°.

1. 0,1492 Grm. Substanz gaben im Rohr 0,2378 Grm. AgBr.
2. 0,1977 Grm. Substanz gaben im Rohr 0,3114 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{13}H_9NOBr_5$:	Gefunden: 1.	2.
Br	67,3	67,60	67,03 %.

Die Neigung des m-Oxyphenyl-p-tolylamins, Pentasubstitutionsderivate zu bilden, konnte ferner bei einem Nitrirungsversuch an dessen Monosulfosäure beobachtet werden.

Pentanitro-m-oxyphenyl-p-tolylamin.

5 Grm. m-Oxyphenyl-p-tolylaminmonosulfosäure wurden in kleinen Portionen in 30 Grm. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,40 unter guter Kühlung, so dass die Temperatur nicht über 10°—15° stieg, eingetragen. Es entsteht eine dunkelbraune Lösung, welche auf Eis gegossen, gelbe krystallinische Flocken eines schwefelfreien Nitrokörpers ausschied. Das Filtrat liefert nach Neutralisation mit Baryumcarbonat 3,5 Grm. eines hellgelb gefärbten Körpers, der sich durch die Analyse als fast chemisch reines $BaSO_4$ auswies, ein Beweis, dass die Sulfogruppe bei der Nitrirung quantitativ abgespalten worden war. Aus warmem Eisessig krystallisirt der Nitrokörper beim Erkalten in Form röthlichbrauner, hexagonaler Säulen. Schmelzpunkt 230°.

Pentanitro-m-oxyphenyl-p-tolylamin ist sehr schwer löslich in Wasser, ebenso in Alkohol, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig und in kaustischem Alkali mit tiefgelbbrauner Farbe. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung. Es explodirt weder beim Schlagen mit dem Hammer, noch beim Erhitzen.

1. 0,1523 Grm. Substanz gaben 26,40 Ccm. N, bei 734 Mm. und 15°.
2. 0,1258 Grm. Substanz gaben 22,28 Ccm. N, bei 735 Mm. und 15°.

	Berechnet für $C_{13}H_9N_5O_{11}$:	Gefunden: 1.	2.
N	19,81	19,43	20,02 %.

Zürich, October 1901.

Ueber in p-Stellung monohalogensubstituirte arylthiosulfonsaure Salze;

von

J. Troeger und F. Hurdelbrink.

(Aus dem pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Im Nachstehenden soll kurz über die Darstellung von thiosulfonsauren Salzen, die sich vom p-Chlor-, bezw. Brom- oder Jodbenzol ableiten, berichtet werden. Dieselben wurden durch Umsetzung der entsprechenden Sulfonchloride mit Alkalisulfid gemäss der nachstehenden Gleichung gewonnen.

$$C_6H_4(X).SO_2Cl + K_2S = C_6H_4(X).SO_2SK + KCl.$$

Da es, wie der Eine[1]) von uns schon früher gezeigt hat, schwierig ist, zuweilen diese thiosulfonsauren Salze durch Umkrystallisiren von dem beigemengten Chlorkalium zu trennen, für chemische Umsetzungen, zu denen aber eventuell solche thiosulfonsaure Salze verwandt werden können, ein geringer Chlorkaliumgehalt wohl selten von Nachtheil sein dürfte, so haben wir, um analytische Belege beibringen zu können, in einzelnen Fällen die Alkalisalze solcher Thiosulfonsäuren mittelst neutraler Salze organischer Basen in schwer lösliche thiosulfonsaure Salze organischer Basen umgesetzt und diese dann, statt der schwer zu reinigenden Alkalisalze, analysirt. Ausführliche Berichte über die Darstellung solcher schwer löslichen Salze finden sich im Arch. d. Pharm.[2])

p-Jodbenzolthiosulfonsaures Kalium, $C_6H_4J.SO_2SK$.

Als Ausgangsmaterial diente p-jodbenzolsulfonsaures Natrium. Jodbenzol (30 Grm.) wurde zu diesem Zwecke ungefähr eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade mit 25 Grm. rauchender Schwefelsäure erwärmt, die noch warme Flüssigkeit unter Umrühren in eine Kochsalzlösung eingetragen und

[1]) J. Troeger u. W. Grothe, dies. Journ. [2] 56, 470—476.

[2]) J. Troeger u. O. Linde, Arch. Pharm. 238, 4—8 u. 239, 121—145.

das ausgeschiedene p-jodbenzolsulfonsaure Natrium abgesogen, erst mit Chlornatriumlösung, dann mit wenig Wasser nachgewaschen und schliesslich getrocknet. Als eine Probe dieses Salzes mit heissem Wasser aufgenommen wurde, entstand eine milchige Flüssigkeit, aus der sich eine ölige Substanz, die allmählich krystallinisch erstarrt, absondert. Anfangs glaubten wir, dass dieses Nebenprodukt etwa ein Sulfon von der Formel $(C_6H_4J)_2SO_2$ sei, dessen Bildung man eigentlich, da zum Sulfuriren rauchende, also SO_3-haltige Schwefelsäure angewandt worden war, hätte erwarten sollen gemäss der Gleichung:

$$2C_6H_5J + SO_3 = H_2O + (C_6H_4J)_2SO_2.$$

Es erwies sich jedoch dieses Nebenprodukt als sauerstofffrei, und bestand, wie die nachstehende Analyse sowie der Schmelzpunkt lehrt, aus Dijodbenzol $C_6H_4J_2$ (1:4).

Analyse des in weissen perlmutterglänzenden Blättchen (Schmelzp. 129°) krystallisirenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Nebenproduktes.

I. 0,2226 Grm. Substanz gaben 0,3159 Grm. AgJ, entsprechend 0,17061 Grm. J = 76,65 % J.

II. 0,3074 Grm. Substanz gaben 0,2484 Grm. CO_2, entsprechend 0,067745 Grm. C = 22,03 % C, und 0,0340 Grm. H_2O, entsprechend 0,003777 Grm. H = 1,22 % H.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4J_2$:			Gefunden: I.	II.
C_6 =	72	= 21,82	—	22,03 %
H_4 =	4	= 1,21	—	1,22 „
J_2 =	254	= 76,96	76,65	—.
	330	99,99		

Dem oben erwähnten Natriumsalze wurde dieses p-Dijodbenzol, welches durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Jodbenzol als Nebenprodukt entstanden war, durch Extraction mittelst Aether im Soxhlet-Apparat entzogen. Das so gereinigte Salz wurde nunmehr durch Umsetzung mittelst Phosphorpentachlorid in das p-Jodbenzolsulfonchlorid verwandelt. Das feste, durch Auswaschen von Chlornatrium, Salzsäure und Phosphoroxychlorid befreite Chlorid kann, ohne durch Umkrystallisiren vorher noch gereinigt zu werden, direct zur Bereitung des p-jodbenzolthiosulfonsauren Kaliums dienen. Zu diesem Zwecke wurden 30 Grm. des Chlorids in eine

warme wässrige Lösung von K_2S (11 Grm. in 44 H_2O) in kleinen Portionen eingetragen, so dass schliesslich eine ganz schwach alkalische Lösung resultirte. Es ist darauf zu achten, dass ein weiterer Zusatz von dem Chlorid zur Kaliumsulfidlösung erst dann erfolgt, wenn die vorige Portion bezw. die Schwefelabscheidung verschwunden ist, was durch gutes Schütteln sowie Erwärmen auf dem Wasserbade sich beschleunigen lässt: Ist also alles Chlorid bis zur annähernd neutralen Reaction eingetragen, was sich durch einen Farbenumschlag der Flüssigkeit zu erkennen giebt, so liegt eine sehr concentrirte Lösung des thiosulfonsauren Salzes vor, die beim Erkalten den grössten Theil des Salzes als krystallinisches Pulver abscheidet. Saugt man jetzt das feste Salz mittelst der Saugpumpe ab, so bleibt das Chlorkalium sowie ein Theil des Salzes in der Mutterlauge. Aus letzterer kann man durch Eindunsten und Ausziehen des Rückstandes mit heissem Alkohol noch kleine Mengen des thiosulfonsauren Salzes gewinnen. Das in obiger Weise gewonnene Salz ist nicht frei von Chlorkalium. Das Salz wurde einer vollständigen Analyse unterworfen, und es ergab sich aus deren Resultaten, dass demselben ca. 15 % Chlorkalium noch beigemengt waren, die sich natürlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, allerdings mit grossem Materialverlust, würden haben beseitigen lassen. Wir haben daher das in Wasser leicht lösliche Kaliumsalz der p-Jodbenzolthiosulfonsäure in das schwer lösliche Anilinsalz umgesetzt, indem wir eine kalt bereitete wässrige Lösung[1]) des Kaliumsalzes mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem Anilin versetzten. Es erfolgt augenblicklich die Abscheidung eines weissen amorphen Niederschlages, der das p-jodbenzolthiosulfonsaure Anilinsalz darstellt und nach dem Auswaschen mit wenig kaltem Wasser, sowie nach dem Trocknen direct zur Analyse diente.

I. 0,2958 Grm. Subst. gaben bei der Elementaranalyse 0,3948 Grm. CO_2, entsprechend 0,10767 Grm. C = 36,40 % C, und 0,0728 Grm. H_2O, entsprechend 0,00809 Grm. H = 2,73 % H.

[1]) Die Lösung muss in der Kälte bereitet sein; sollte sie hierbei nicht ganz klar werden, was man bei den Lösungen der thiosulfonsauren Salze häufig beobachtet, so filtrire man sie durch ein gutes Filter.

II. 0,3380 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,2032 Grm. AgJ, entsprechend 0,10980 Grm. J = 32,48 % J.

III. 0,3380 Grm. Substanz gaben nach Carius 0,4043 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,055526 Grm. S = 16,42 % S.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(J)SO_2SH(NH_2C_6H_5)$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{12}	= 144 = 36,64	36,40	—	—
H_{12}	= 12 = 3,05	2,73	—	—
J	= 127 = 32,32	—	32,48	—
S_2	= 64 = 16,28	—	—	16,42 %
N	= 14 = 3,56	—	—	—
O_2	= 32 = 8,14	—	—	—
	393 99,99			

Dieses p-jodbenzolthiosulfonsaure Anilin bildet, wie oben schon erwähnt, einen weissen, amorphen Niederschlag, der nicht umkrystallisirt werden konnte und dessen Schmelzpunkt bei 138° liegt.

Da, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Linde[1]) gezeigt hat, sich besonders Benzidinsalze von Thiosulfonsäuren durch Schwerlöslichkeit sowie gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, so haben wir noch zur weiteren Charakterisirung der p-Jodbenzolthiosulfonsäure deren Benzidinsalz dargestellt, indem wir die Lösung des jodbenzolthiosulfonsauren Kaliums mit einer Lösung von salzsaurem Benzidin versetzten. Es fällt hierbei ein schmutzig weisser Niederschlag aus, der aus viel heissem Wasser umkrystallisirt werden kann. Man gewinnt so kleine, gut ausgeprägte Krystalle, die unter dem Mikroskope Stäbchen- bezw. Plättchenform zeigten. Die Analysen ergaben nicht der Formel des p-jodbenzolthiosulfonsauren Benzidins entsprechende Werthe, sondern wiesen vielmehr darauf hin, dass in diesem Falle ein Gemisch zweier Salze, nämlich basisches und neutrales Benzidinsalz entsteht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren erhält man schliesslich das basische p-jodbenzolthiosulfonsaure Salz, $(C_6H_4NH_2)_2$. $HSO_2S.C_6H_4J$. Es scheint hier das basische Salz beständiger zu sein als das neutrale, eine Beobachtung, die schon früher von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Linde an dem p-toluolthiosulfonsauren Benzidin gemacht worden ist.

I. 0,1265 Grm. Substanz gaben 0,0620 Grm. AgJ, entsprechend 0,033464 Grm. J = 26,45 % J.

[1]) J. Troeger u. O. Linde, Arch. Pharm. 239, 142.

II. 0,1265 Grm. Substanz gaben 0,1234 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,016944 Grm. S = 13,39 % S.

Berechnet auf die Formel $(C_6H_4)_2(NH_2)_2.HS.SO_2C_6H_4J$:	Gefunden: I.	II.
J = 26,20	26,45	—
S = 13,24	—	13,39 %.

Das basisch p-jodbenzolthiosulfonsaure Salz schmilzt unter Zersetzung bei 204°—206°.

Da bekanntlich thiosulfonsaure Salze durch Mineralsäuren unter Abscheidung von Schwefel in sulfinsaure Salze übergehen und p-Jodbenzolsulfinsäure bisher noch nicht bekannt ist, so haben wir aus dem mit etwas Chlorkalium verunreinigten Kaliumsalz der p-Jodbenzolthiosulfonsäure genannte Sulfinsäure bezw. deren Natriumsalz dargestellt. Zu diesem Zwecke giebt man zu der wässrigen Lösung des thiosulfonsauren Salzes concentrirte Salzsäure. Hierbei scheidet sich neben Schwefel die freie p-Jodbenzolsulfinsäure ab. Schüttelt man nunmehr mit Aether, so geht die Sulfinsäure in diesen über. Durch Verdunsten des Aethers erhält man schliesslich die freie p-Jodbenzolsulfinsäure. Löst man letztere in Soda unter gelindem Erwärmen auf und filtrirt die noch heisse Lösung, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Erkalten das p-jodbenzolsulfinsaure Natrium in weissen Blättchen ab. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist gewinnt man das Salz in schönen glänzenden weissen Blättchen, die mit $4H_2O$ krystallisiren. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Kochsalzlösung, lässt sich daher auch aussalzen. An der Luft verwittert das Salz.

I. 0,5538 Grm. Substanz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,1091 Grm. H_2O = 19,70 % H_2O.

II. Das getrocknete Salz gab beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1088 Grm. Na_2SO_4 = 0,035245 Grm. Na = 6,37 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(J)SO_2Na + 4H_2O$:	Gefunden: I.	II.
H_2O = 19,90	19,70	—
Na = 6,36	—	6,37 %.

Aus dem reinen Salze wurde nun in der oben beschriebenen Weise die freie p-Jodbenzolsulfinsäure, $C_6H_4(J)SOOH$, erhalten, welche in Aether und Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich ist und bei 137° schmilzt. Nachstehende Analysen bestätigen die Reinheit der so isolirten Sulfinsäure.

I. 0,1208 Grm. Substanz gaben 0,1064 Grm. AgJ, entsprechend 0,05750 Grm. J = 47,60 % J.

II. 0,1208 Grm. Substanz gaben 0,1060 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,014558 Grm. S = 12,03 % S.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(J)SOOH$:	Gefunden: I.	II.
J = 47,34	47,60	—
S = 11,96	—	12,03 %.

Wie von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit R. Otto[1]) nachgewiesen worden ist, setzen sich sulfinsaure Salze beim Behandeln mit Jodlösung in Sulfonjodide um, die als Verbindungen angesehen werden müssen, welche tautomer auftreten können, indem sie verschiedenen Reagentien gegenüber einen verschiedenen Charakter aufweisen. So verhalten sie sich z. B. dem Ammoniak gegenüber als normale Sulfonjodide und setzen sich zu Sulfonamiden um ($R.SO_2J + NH_3 = RSO_2NH_2 + HJ$), während sie Alkalien gegenüber sich als Derivate der unterjodigen Säure verhalten (R.SO)OJ, und neben Jodid und Jodat sulfinsaures Alkali liefern.

Wir haben daher auch das Verhalten des p-jodenbenzolsulfinsauren Natriums gegen Jodlösung geprüft und sind hierbei zu dem bisher noch unbekannten p-Jodbenzolsulfonjodid, $C_6H_4(J)SO_2J$, gelangt, dessen Verhalten gegen Ammoniak bezw. Natronlauge analog dem der bisher bekannten Sulfonjodide sich erwies. Mit Ammoniak entstand das bei 183° schmelzende p-Jodbenzolsulfonamid, $C_6H_4(J)SO_2NH_2$. Als das erwähnte Sulfonjodid in Natronlauge unter gelindem Erwärmen gelöst wurde, schied sich beim Erkalten p-jodbenzolsulfinsaures Natrium aus. Dasselbe wurde näher charakterisirt durch Ueberführung in die freie p-Jodbenzolsulfinsäure und Bestimmung des Schmelzpunktes derselben. Im Filtrat nun vom oben erwähnten p-jodbenzolsulfinsaurem Natrium verbleibt ein Theil dieses Salzes neben den Jodsalzen, so dass beim Ansäuern das p-Jodbenzolsulfonjodid aus der Sulfinsäure und dem freigemachten Jod zurückgebildet wurde.

Das nach dem oben erwähnten Verfahren bereitete p-Jodbenzolsulfonjodid, $C_6H_4(J)SO_2J$, bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, kleine goldgelbe, schuppige Blättchen, die bei

[1]) R. Otto u. J. Troeger, Ber. 24, 485.

95° schmelzen. Nachstehende Annalyse bestätigt ihre der Formel $C_6H_4(J)SO_2J$ entsprechende Zusammensetzung.

0,2170 Grm. Substanz gaben 0,2586 Grm. AgJ, entsprechend 0,13975 Grm. J = 64,40 % J.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(J)SO_2J$:	Gefunden:
J = 64,42	64,40 %.

Bekanntlich zerfallen die Sulfinsäuren beim Kochen mit Wasser in lösliche Sulfonsäuren und sog. Disulfoxyde, d. h. Ester der Thiosulfonsäuren. Es war daher zu erwarten, dass auch p-Jodbenzolsulfinsäure eine analoge Zersetzung erfahren würde und neben der bereits bekannten p-Jodbenzolsulfonsäure den Jodphenylester der p-Jodbenzolthiosulfinsäure ergeben müsste gemäss der Gleichung:

$$3C_6H_4(J)SO_2H = H_2O + C_6H_4(J)SO_2OH + C_6H_4(J)SO_2S.C_6H_4J.$$

Erhitzt man p-jodbenzolsulfinsaures Natrium im geschlossenen Rohr mit Wasser und der zum Freimachen der Sulfinsäure hinreichenden Menge Salzsäure acht Stunden lang auf 130°, so resultirt, eine aus weissen blättrigen Krystallen bestehende Masse, die aus Essigäther in rein weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 193° erhalten wird. In Wasser ist dieser Körper unlöslich, leicht löslich hingegen in Alkohol und in Aether. Die Analyse bestätigt, dass in diesem Körper das erwartete p-Jodbenzoldisulfoxyd $(C_6H_4(J)SO)_2$ vorliegt.

I. 0,1038 Grm. Substanz gaben 0,0972 Grm. AgJ, entsprechend 0,05253 Grm. J = 50,60 % J.

II. 0,1038 Grm. Substanz gaben 0,0982 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,013487 Grm. S = 12,99 % S.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(J)SO_2S.C_6H_4(J)$:	Gefunden: I.	II.
J = 50,59	50,60	—
S = 12,75	—	12,99 %.

p-Brombenzolthiosulfonsaures Kalium, $C_6H_4Br.SO_2SK$.

Man gewinnt dieses Salz ganz analog dem p-jodbenzolthiosulfonsaurem Kalium aus p-Brombenzolsulfonchlorid und Kaliumsulfid. Der Prozess unterscheidet sich nur insofern, als hier kein dem Dijodbenzol analoges Bromprodukt als Nebenprodukt auftritt. Leider ist auch hier die absolute Reindarstellung des Kaliumsalzes mit Schwierigkeiten verbunden, weil es nicht gelingt, dasselbe ganz frei von Chlorkalium ohne grossen Materialverlust zu erhalten. Wir haben deshalb zur Charakterisirung der p-Brombenzolthiosulfonsäure dieses mit Chlorkalium verunreinigte Kaliumsalz in das p-Phenylendiaminsalz umgesetzt, indem wir auf ersteres in wässriger Lösung salzsaures Phenylendiamin einwirken liessen. Man erhält so gemäss der folgenden Gleichung das p-Phenylendiaminsalz der p-Brombenzolthiosulfonsäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2.HCl\\NH_2.HCl\end{matrix} + 2C_6H_4BrSO_2SK = 2KCl + C_6H_4\begin{matrix}NH_2HS.SO_2C_6H_4Br\\NH_2HS.SO_2C_6H_4Br\end{matrix}.$$

Das genannte Salz bildet ein körnig krystallinisches Pulver, das bei 155° unter Zersetzung schmilzt.

Nachstehende Analysen bestätigen die Zusammensetzung dieses Salzes.

I. 0,2850 Grm. Subst. gaben bei der Elementaranalyse 0,3693 Grm. CO_2, entsprechend 0,10072 Grm. C = 35,34 % C, und 0,0784 Grm. H_2O, entsprechend 0,8155 Grm. H = 2,86 % H.

II. 0,1250 Grm. Substanz gaben 0,0770 Grm. AgBr, entsprechend 0,032766 Grm. Br = 26,13 % Br.

III. 0,1250 Grm. Substanz gaben 0,1870 Grm. $BaSO_4$, entsprechend = 20,54 % S.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(NH_2.HSSO_2C_6H_4Br)_2$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{12} = 216	= 35,16	35,34	—	—
H_{18} = 18	= 2,93	2,86	—	—
Br_2 = 100	= 26,06	—	26,13	—
S_4 = 128	= 20,84	—	—	20,54 %
O_4 = 64	= 10,42	—	—	—
N_2 = 28	= 4,56	—	—	—
614	99,97			

Ausser dem p-Phenylendiaminsalz wurde auch ein Anilinsalz der p-Brombenzolthiosulfonsäure dargestellt, doch war letzteres schwieriger rein darzustellen, als das erstere.

p-Chlorbenzolthiosulfonsaures Natrium, $C_6H_4(Cl)SO_2SNa + 2H_2O$.

Da bei den oben beschriebenen thiosulfonsauren Salzen die Trennung von dem als Nebenprodukt gebildeten Chlorkalium grosse Schwierigkeiten bereitete, so haben wir bei der p-Chlorbenzolthiosulfonsäure das Natriumsalz dargestellt, in der Annahme, dass sich dieses von dem als Nebenprodukt auftretenden Chlornatrium leichter würde trennen lassen. Zu diesem Zwecke wurde p-Chlorbenzolsulfonchlorid in eine wässrige, möglichst concentrirte Lösung von Schwefelnatrium bis zur neutralen Reaction eingetragen und dann die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand, mit Alkohol in der Wärme ausgezogen, lieferte einen alkoholischen Auszug, der beim Einengen des Alkohols schöne glänzende Krystalle absetzte. Wenn auch die Analyse dieses p-chlorbenzolthiosulfonsauren Natriums ein zwar noch nicht sehr befriedigendes Resultat ergab, so lehrt sie andrerseits doch, dass wir es hier mit dem gewünschten Salze, wenn auch nicht in ganz reiner Form, zu thun haben.

0,4142 Grm. Substanz gaben beim Erhitzen auf 105° einen Gewichtsverlust von 0,0562 Grm., entsprechend 13,57 % H_2O, und 0,1164 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,03770 Grm. Na = 9,1 % Na.

Berechnet auf die Formel $C_6H_4(Cl)SO_2SNa, 2H_2O$:	Gefunden:
$H_2O = 13,5$	13,57 %
$Na = 8,63$	9,1 „.

Zur weiteren Charakterisirnng wurde aus dem beschriebenen Natriumsalze das p-Phenylendiaminsalz dargestellt, das man erhält, wenn man eine Lösung von p-Phenylendiaminchlorhydrat zu der Lösung des Natriumsalzes zufügt. Aus Wasser krystallisirt das Salz in gut ausgebildeten Nadeln.

Von dem so erhaltenen p-chlorbenzolthiosulfonsaurem p-Phenylendiamin, $(C_6H_4(Cl)SO_2SH.NH_2)_2C_6H_4$, wurde eine Schwefelbestimmung ausgeführt, welche zeigt, dass das genannte Salz der erwarteten Formel entspricht.

0,1814 Grm. Substanz gaben 0,3210 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,0440 Grm. S = 24,29 % S.

Berechnet auf die Formel $C_{18}H_{18}N_2S_4Cl_2O_4$:	Gefunden:
$S = 24,41$	24,29 %.

Setzt man eine Lösung von Benzidinhydrochlorid zu der Lösung des Natriumsalzes der p-Chlorbenzolthiosulfonsäure, so scheidet sich das Benzidinsalz sofort krystallinisch ab. Da wir dieses Salz nicht analysirt haben, so muss vorläufig die Frage offen bleiben, ob in dem erhaltenen Salze ein neutrales oder basisches Salz vorliegt oder ein Gemisch beider.

Wenn es uns auch nicht gelungen ist, die halogensubstituirten benzolthiosulfonsauren Alkalisalze analysenrein zu erhalten, so beweisen doch die aus den entsprechenden Alkalisalzen dargestellten Anilin-, Benzidin- oder Phenylendiaminsalze, dass die Umsetzung der halogensubstituirten Benzolsulfonchloride mit wässriger Schwefelkaliumlösung zu den Kaliumsalzen der halogensubstituirten Benzolthiosulfonsäuren führt und dass bei allen Synthesen, bei denen ein eventueller Gehalt dieser Salze an Chloralkalien ohne Bedeutung ist, man diese in obiger Weise bereiteten Salze wird verwenden können.

Zur Kenntniss des Ecgonins;

von

O. Hesse.

Das Ecgonin enthält bekanntlich eine Carbohydroxylgruppe und vermag sich nach Einhorn und Klein[1]) dem entsprechend beim Einleiten von Salzsäuregas in seine methylalkoholische Lösung zu methyliren, indem sich das Chlorhydrat des Ecgoninmethylesters bildet, welches nach $C_8H_{14}NO.COOCH_3$, $HCl + H_2O$ zusammengesetzt ist. Wird diese Verbindung nach den genannten Forschern mit Benzoylchlorid behandelt, so bildet sich Cocaïn, welches seinerseits nach Einhorn[2]) bei der Behandlung mit Jodmethyl bei 140° in Cocaïnmethyljodid übergeht:

$$C_{17}H_{21}NO_4 + CH_3J = C_{17}H_{21}NO_4, CH_3J.$$

In ähnlicher Weise sollte der Verlauf der Reaction zu erwarten sein, wenn anstatt Cocaïn Ecgonin zur Anwendung kommen würde.

Dahin zielende Versuche wurden nun von Lossen[3]) ausgeführt, indem derselbe Ecgonin in alkoholischer Lösung mit Jodmethyl 12 Stunden lang auf 100° erhitzte. Das Resultat war indess nur die Bildung von jodwasserstoffsaurem Ecgonin:

$$C_9H_{15}NO_3 + CH_3J + H_2O = C_9H_{15}NO_3, HJ + CH_3.OH.$$

Desgleichen erhielt C. E. Merck[4]) nicht das erwartete Resultat. Auch als W. Merck[5]) wasserfreies Ecgonin mit Benzoësäureanhydrid und Jodmethyl 10 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzte, erhielt derselbe kein Additionprodukt des Ecgonins, sondern ein Substitutionsprodukt desselben, nämlich Cocaïn:

$$2C_9H_{15}NO_3 + \begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\!\!>\!O + 2CH_3J = C_{17}H_{21}NO_4, HJ + C_9H_{15}NO_3, HJ + C_7H_5O_2.CH_3.$$

W. Gintl und L. Storch[6]) wollen dagegen gefunden haben, dass beim 13stündigen Erhitzen von Ecgonin mit dem fünffachen Gewichte Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° thatsächlich eine Addition von einem Molekül Jodmethyl stattgefunden habe; sie stellten das Platinsalz von dieser Base dar, in welchem sie 24,14% Pt fanden, was der Formel $(C_9H_{15}NO_3.CH_3Cl)_2.PtCl_4$ entspricht, welche 24,11% Pt verlangt, während der Platingehalt des wasserfreien Ecgoninchloro-

[1]) Ber. 21, 3336. [2]) Das. 3041.
[3]) Ann. Chem. 133, 367. [4]) Ber. 19, 3003.
[5]) Ber. 18, 2953. [6]) W. Monatsh. f. Chem. 8, 79.

platinats 24,97% beträgt. Das fragliche Salz fiel selbst aus der concentrirten wässrigen Lösung nicht aus, und gleicht darin dem Ecgoninchloroplatinat, während das wirkliche Methylecgoninplatinat aus Wasser recht gut zu krystallisiren vermag. Ich vermuthe daher, dass die einzige Bestimmung, welche Gintl und Storch überhaupt von ihrem Produkt machten, irrthümlich war. In Beilstein's Handbuch findet sich ausser der obigen Formel noch die Formel $C_9H_{15}NO_3.CH_3J$ angeführt, die jedoch nur auf einer Annahme beruht.

Vor etwa 10 Jahren beschäftigte ich mich ebenfalls mit dieser Additionsfrage, und da die bezügliche weitere Untersuchung des Gegenstands von Seiten Gintl und Storch, worüber sie bald Mittheilung machen wollten, bis heute, nach 13 Jahren, nicht erschienen ist, so erlaube ich mir, nun meine Beobachtungen darüber bekannt zu geben.

Ecgonin addirt Jodmethyl in der That sehr leicht, nur darf man dabei keine zu hohe Temperatur anwenden. Wird es mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol am Rückflusskühler gekocht, so vollzieht sich die Reaction meist schon binnen 2 Stunden. Die Lösung wird alsdann auf ein kleines Volumen abdestillirt, worauf sich das Ecgoninmethyljodid als eine fast farblose Masse abscheidet, welche in wenig heissem Alkohol oder Wasser gelöst, beim Erkalten prächtige farblose Prismen giebt. Diese Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht auch in Alkohol, nicht in Aether und schmelzen bei 218°, wobei übrigens ein Verlust von Wasser stattfindet. Indess wird bei 140° noch kein Wasserverlust bemerkt. Wird es mit Jodwasserstoff nach dem Verfahren von Zeisel behandelt, so bildet es kein Jodsilber.

0,2105 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,142 Grm. AgJ.

0,2215 Grm. bei 100° getrocknet, wobei kein Verlust stattfand, gaben 0,150 Grm. AgJ.

Hieraus folgt für das Jodid die Formel $C_9H_{15}NO_3.CH_3J + H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:	
J	36,75	36,44	36,58 %.

Das Chlorid wurde durch Digestion des Jodids in wässriger Lösung mit Chlorsilber erhalten und scheidet sich aus concentrirter Lösung in grossen farblosen Tafeln ab. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol und enthält ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser, das aber schon bei 130° entweicht, wenn auch etwas schwer. Sodalösung scheidet aus der wässrigen Lösung die Base nicht ab, wodurch sich diese Verbindung, sowie durch ihre Form, von dem salzsaurem Ecgoninmethylester von Einhorn und Klein unterscheidet.

0,169 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 130° 0,012 Grm. H_2O.

0,2105 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 130° 0,0155 Grm. H_2O, ferner 0,1185 Grm. AgCl.

0,157 Grm. bei 130° getrockneter Substanz gaben 0,290 Grm. CO_2 und 0,118 Grm. H_2O.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_9H_{15}NO_3$, $CH_3Cl + H_2O$:		
H_2O	7,11	7,15	7,36 %
Cl	13,97	—	13,91 „
	$C_9H_{15}NO_3$, CH_3Cl (bei 130°)		
C	50,91	—	50,37 „
H	7,71	—	8,41 „.

Das Goldsalz scheidet sich aus der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorids auf Zusatz von Goldchlorid in kleinen Blättchen ab, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung resultirt es in grösseren Tafeln. Es enthält Krystallwasser, das bei 90° weggeht, und schmilzt wasserfrei bei 130°.

0,3092 Grm. gaben bei 90° 0,012 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,111 Grm. Au.

	Ber. für $C_9H_{15}NO_3$, $CH_3.AuCl_4 + H_2O$:	Gefunden:
Au	35,38	35,89 %
H_2O	3,23	3,88 „.

Das Chloroplatinat, durch Verdunsten der wässrigen Lösung des Chlorids mit einem Ueberschuss von Platinchlorid erhalten, bildet zarte orangerothe Nadeln, welche sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen und wasserfrei bei 194° schmelzen.

0,2557 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0056 Grm. H_2O und beim Verbrennen 0,0592 Grm. Pt.

	Berechnet für	Gefunden:
	$(C_9H_{15}NO_3, CH_3)_2.PtCl_6 + H_2O$:	
Pt	23,58	23,16 %
H_2O	2,18	2,19 „.

Das Hydroxyd wurde durch Behandlung der wässrigen Lösung des Chlorids oder Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten. In die Lösung gehen erhebliche Mengen Silberoxyd über, welche deshalb rothes Lackmuspapier stark bläut. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff lässt sich das Silber wohl in der Hauptsache fällen, allein es bleibt immer noch eine gewisse Menge Schwefelsilber suspendirt, die erst zur Abscheidung gelangt, wenn die Lösung bei 50° im Exsiccator zur Krystallisation abgedunstet wird. Kaltes Wasser entzieht dann dem Gemenge das Hydroxyd und lässt das Schwefelsilber ungelöst. Durch erneute Verdunstung der nun klaren Lösung im Exsiccator bei 50° wird das Hydroxyd in schönen farblosen Prismen erhalten.

0,222 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,4145 Grm. CO_2 und 0,182 Grm. H_2O.

0,200 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 130° 0,015 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_9H_{15}NO_3$, $CH_3.OH + H_2O$:	Gefunden:
C	51,00	50,92 %
H	9,01	9,19 „
H_2O	7,65	7,50 „.

Das Hydroxyd löst sich leicht in kaltem Wasser, damit eine neutral reagirende Lösung bildend, und zeigt bei $c=4{,}452$ und $t=15^0$ in dieser Lösung $[\alpha]_D=-42{,}4^0$. Sein Krystallwasser entlässt es schwer bei 130°, rascher bei 140°; jedoch zersetzt es sich bei letzterer Temperatur allmählig.

Wird das Hydroxyd mit Benzoylchlorid behandelt, so geht es in Benzoylecgoninmethylchlorid über, das nach Zersetzung des noch vorhandenen Benzoylchlorids durch Wasser und Ausschütteln mit Aether beim Verdunsten der wässrigen Lösung in hübschen farblosen Blättchen anschiesst. Das Chlorid löst sich sehr leicht in Wasser und giebt darin weder Soda noch Natronlauge einen Niederschlag; durch Natronlauge wird es aber beim Kochen verseift und lässt sich die so entstandene Benzoësäure in bekannter Weise nachweisen.

Auch mit Jodäthyl verbindet sich das Ecgonin, wenn auch anscheinend etwas schwieriger als mit Jodmethyl. Wird feingepulvertes Ecgonin mit überschüssigem Jodäthyl und Alkohol in einem gut verschlossenen Kölbchen 12 Stunden lang einer Temperatur von 50°—55° ausgesetzt, so löst sich zunächst das Ecgonin und bald scheiden sich hübsche farblose Prismen aus. Diese Krystalle werden von der Lösung getrennt, letztere verdunstet und die sich etwa abscheidenden Krystalle zusammen mit den ersteren aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es wird so die Verbindung in schönen farblosen Prismen erhalten, welche sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen und bei 100° keinen Verlust erleiden. Gegen 160° beginnt das Wasser, das diese Krystalle enthalten, sich zu entwickeln und schmelzen dieselben, wenn das Erhitzen langsam erfolgt, bei 192°, wenn dagegen rasch erhitzt, unter Schäumen bei etwa 185°.

0,201 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,126 Grm. AgJ.

0,320 Grm. von einer zweiten Darstellung gaben 0,1995 Grm. AgJ.

	Ber. für $C_9H_{15}NO_3.C_2H_5J+2H_2O$:	Gefunden:	
J	33,63	33,86	33,68 %.

Bei der Behandlung dieses Jodids mit frisch gefälltem Silberoxyd treten die Erscheinungen, wie bei der Darstellung des Methylhydroxyds, jedoch in verstärktem Maasse auf, indem sich das Schwefelsilber noch schwieriger abscheidet, als wie aus der wässrigen Lösung des Methylhydroxyds. Erst nach wieder-

holtem Abdampfen der Lösung und Aufnehmen des löslichen Rückstandes in kaltem Wasser wird eine vollkommen klare Lösung erhalten, welche bei ziemlich starker Concentration das Ecgoninäthylhydroxyd in langen farblosen Prismen abscheidet, die zweckmässig nochmals aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt werden. Diese Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 120° entweicht; sie schmilzt schliesslich bei 202° unter Zersetzung; ihre wässrige Lösung reagirt neutral.

0,2065 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0148 Grm. H_2O.
0,185 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,3855 Grm. CO_2 und 0,149 Grm. H_2O.

	Ber. für $C_9H_{15}NO_3.C_2H_5.OH$ (bei 120°)	Gefunden:
C	57,08	56,83 %
H	9,17	9,02 „
	$C_9H_{15}NO_3.C_2H_5.OH + H_2O$:	
H_2O	7,22	7,16 „.

Wird das Jodid in wässriger Lösung mit Soda übersättigt, so nimmt Aether nichts aus dieser Lösung auf. Dieses Verhalten spricht dafür, dass das Alkyl in dieser Verbindung in derselben Weise gebunden ist, wie in der vorerwähnten Methylverbindung.

Feuerbach, den 10. December 1901.

Ueber Guajacolsulfonsäure;

von

Dr. Hähle.

Bereits im Jahre 1881 haben Tiemann und Koppe in den „Berichten“ mitgetheilt, dass Guajacol, mit concentrirter Schwefelsäure zusammen erhitzt, sulfonirt wird unter Bildung zweier Guajacolsulfonsäuren, von denen sie das Kaliumsalz der einen in krystallisirtem Zustande erhalten konnten, das Kaliumsalz der anderen dagegen nur in syrupösem Zustande, offenbar deswegen, weil dasselbe alle die Beimengungen enthält, welche bei der Sulfonirung des damaligen, bei weitem nicht chemisch reinen Guajacols neben Guajacolsulfonsäure entstehen mussten. Es ist selbstverständlich, dass man bei Anwendung des Guajacols von der heutigen chemischen Reinheit diese Nebenprodukte bei der bekannten Sulfonirung des Guajacols nicht mit erhält. Spätere Patentanmeldungen, welche die Sulfonirung des chemisch reinen Guajacols betrafen, mussten deshalb auch versagt

werden.[1]) Nach Patent 109789 soll durch Sulfonirung bei 70°—80° eine krystallisirte Guajacolsulfonsäure erhalten werden, welche aus ihrer concentrirten wässrigen Lösung oder aus verdünntem Sprit in weissen Blättchen krystallisirt, die bei 270° noch nicht schmelzen und sich in 3 Theilen Wasser von 15° und in 1 Theile kochenden Wassers auflösen. In Alkohol soll die Säure äusserst schwer löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton, löslich in concentrirter Schwefelsäure sein. Die reine Säure soll nur schwach bitter schmecken. Diese Angaben können unmöglich richtig sein, sie beziehen sich offenbar auf ein guajacolsulfonsaures Alkalisalz, und es scheint, als ob der Patentinhaber dieses Salz für die Säure angesehen hat, wahrscheinlich in Folge Behandlung des Sulfonirungsgemisches mit Chloralkali zwecks Aussalzens der Säure, wobei aber bekanntlich nicht die freien Sulfonsäuren, sondern die sulfonsauren Salze ausgesalzen werden.

Erwärmung ist übrigens für die Darstellung der Sulfonsäure des Guajacols gar nicht erforderlich. Mischt man z. B. einen Theil krystallisirtes Guajacol mit zwei Theilen Schwefelsäure-Monohydrat, so löst sich das Guajacol allmählich in der Säure auf unter langsamem Ansteigen der Temperatur. Wird dieselbe durch Kühlung auf 20°—30° gehalten, so resultirt nach der Lösung des Guajacols eine hellgelbe Flüssigkeit, aus welcher man nach dem Verdünnen mit Wasser noch freies Guajacol isoliren kann. Nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist aber die Sulfonirung vollendet. Man erhält aus dem Sulfonirungsgemisch auf die übliche Weise ein guajacolsulfonsaures Natrium, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, aus 80 proc. Sprit in farblosen Blättchen krystallisirt und in wässriger Lösung mit Eisenchlorid veilchenblaue Färbung giebt. Das Kaliumsalz gab bei einer Analyse 16% Kalium, berechnet 16,1%.

Auch die Ester des Guajacols, z. B. Guajacolcarbonat, lassen sich durch Behandeln mit Schwefelsäure leicht in Sulfonsäuren umwandeln. Für Creosotester ist dies bereits im amerikanischen Patent No. 628881 bekannt gegeben. Die Sulfonsäuren dieser Ester sind übrigens im Gegensatz zu den Estern selbst therapeutisch so gut wie wirkungslos, wie ja überhaupt therapeutisch wirksame Stoffe durch die Umwandlung in Sulfonsäuren immer so gut wie wirkungslos werden (vergl. Salicylsulfonsäure, Antifebrin-Sulfonsäure, Phenacetin-Sulfonsäure u. s. w.).

Radebeul, Januar 1902.

---

[1]) Siehe Friedländer IV, S. 126 und V, S. 741.

Mittheilungen aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Studien über Hydrazoverbindungen;

von

Berthold Rassow.

III. Ueber die Einwirkung des Hydrazobenzols und seiner Substitutionsprodukte auf Aldehyde;

von

Berthold Rassow und Kurt Rülke.[1])

Da es Rassow und Lummersheim nicht gelang[2]), das von Homolka und Cornelius beschriebene Benzhydrazoïn durch directe Erhitzung von Hydrazobenzol mit Benzaldehyd darzustellen, haben wir weiterhin versucht, diese beiden Substanzen in alkoholischer Lösung und mit Hülfe von Condensationsmitteln unter Wasseraustritt reagiren zu lassen. In alkoholischer Lösung tritt nur die leichte Oxydirbarkeit der Hydrazoverbindung zu Tage; schon nach kurzem Erhitzen ist die Flüssigkeit roth und als Produkt erhält man nur Azobenzol. In der Wahl der Condensationsmittel waren wir naturgemäss sehr beschränkt, da einerseits starke Mineralsäuren das Hydrazobenzol umlagern und andrerseits Natriumalkoholate auf Benzaldehyd schnell reagiren unter Bildung von Benzoësäureestern und Benzylalkohol.[3]) Diäthylamin und Piperidin erweisen sich als unwirksam; alkoholisches Natron beschleunigt nur die Oxydation des Hydrazobenzols.

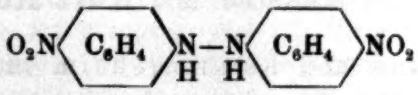
Ueber die Einwirkung des Eisessigs auf Hydrazobenzol ist noch nichts publicirt. Wir versuchten, ihn als Condensationsmittel zu verwenden und bekamen ein gelbes krystallinisches Produkt, das sich aber als das Schiff'sche Dibenzylidenbenzidin[4]) herausstellte. Eisessig und 50procent.

---

[1]) Siehe die Inauguraldissertation von Kurt Rülke, Leipzig 1901.
[2]) Dies. Journ. [2] **64**, 131.
[3]) Claisen, Ber. **20**, 646. [4]) Ann. Chem. **258**, 375.

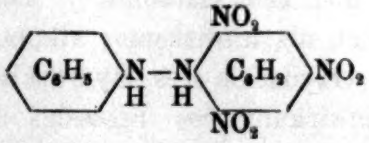
Essigsäure wirken nämlich schon bei Zimmertemperatur energisch umlagernd auf das Hydrazobenzol und nur das entstehende Benzidin verbindet sich mit dem Aldehyd.

Die von Rassow und Lummersheim dargestellten Aldehydderivate des Hydrazobenzols[1]) werden durch Mineralsäuren so leicht gespalten, dass eine Sulfonirung oder Nitrirung auch bei tiefen Temperaturen nicht gelang. Wir gedachten daher den umgekehrten Weg einzuschlagen und zur Gewinnung von Nitrophenylhexahydrotetrazinen oder Nitrophenylhydrazimethylenen nitrirtes Hydrazobenzol mit Aldehyden zu verketten. Zu diesem Ende studirten wir zuerst die Einwirkung des Di-p-nitrohydrazobenzoles



auf Formaldehyd. Es gelang uns jedoch nicht, einen Ringschluss herbeizuführen; vielmehr wurde bei diesen Versuchen ausser etwas gebildeter Azoverbindung stets das Ausgangsmaterial zurückerhalten, da der angewandte Hydrazokörper eine verhältnismässig grosse Beständigkeit besitzt. Damit in Einklang steht, dass es Werner und Stiasny nicht gelang, diese Verbindung zu benzoyliren, obgleich sie ein prachtvoll blaues Natriumsalz liefert. Dagegen erwähnen jene Forscher ein Acetylderivat, allerdings ohne Angabe irgendwelcher genauerer Daten.

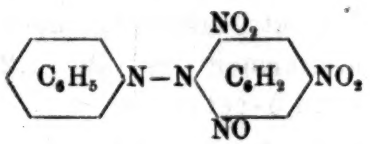
Auch aus dem Fischer'schen 2,4,6-Pikrylphenylhydrazin



liess sich ein Verkettungsprodukt mit Formaldehyd nicht darstellen, Es entstand aus diesem Trinitrohydrazobenzol ein in gelben Blättchen krystallisirendes Produkt, das durch Löslichkeit und Schmelzpunkt 249° sich als das Dinitrophenylenaznitrosobenzol

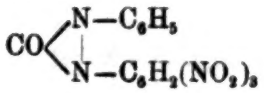
---

[1]) Dies. Journ. [2] 64, 136.



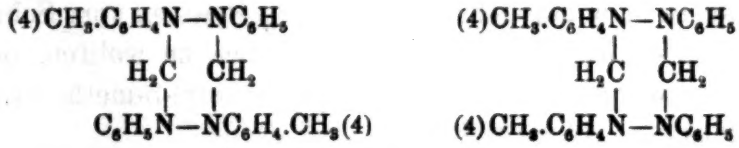
herausstellte, welches Willgerodt und Ferko[1]) aus der Hydrazoverbindung, beim Kochen mit Eisessig, durch intramolekulare Wasserabspaltung bekommen hatten.

Dieselbe Verbindung hat Freund[2]) aus dem Pikrylphenylhydrazin erhalten, als er daraus durch Einwirkung von Phosgen Trinitrodiphenylcarbazin



darstellen wollte.

Da demnach die negativen Nitrogruppen die Reaction des Hydrazobenzols verhinderten, haben wir den Einfluss der positiven Methylgruppen auf die Art der Heteroringbildung untersucht. Schon beim p-Monomethylhydrazobenzol zeigte sich, dass die Reaction mit derselben Leichtigkeit wie beim Hydrazobenzol selber vor sich geht. Es wurde dabei ein Verkettungsprodukt gewonnen, das aus verschiedenen Mitteln in rein weissen Blättchen vom Schmelzp. 191°—193° krystallisirte. Auf die weitere Untersuchung dieser Substanz wurde verzichtet, weil die Bildung zweier, einander sehr ähnlicher, diparamethylirter Tetraphenylhexahydrotetrazine folgender Zusammensetzung

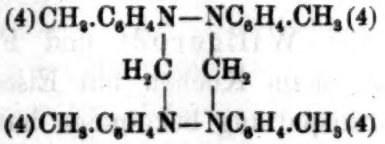


zu erwarten war, und eine Trennung der beiden für uns zur Zeit keinen Werth hatte.

Zur Vermeidung unnöthiger Complicationen wurde anstatt des Mono-p-methylhydrazobenzols das p-Hydrazotoluol in den Kreis der Untersuchungen gezogen und durch Einwirkung von Formaldehyd daraus ein nach der Reinigung in schwach gelben monoklinen Blättchen vom Schmelzpunkt 214°—214°

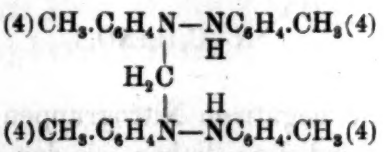
[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 346; **55**, 392.
[2]) Ber. **22**, 1663.

krystallisirendes Produkt erhalten, dessen Analysen und Molekulargewichtsbestimmung es als 1,2,4,5-Tetraparatolylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin



charakterisirten.

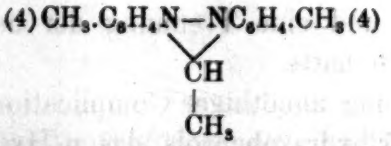
Durch geeignete Versuchsbedingungen gelang es ferner, das sich intermediär bildende Methenbisparahydrazotoluol



in schwach gelben monoklinen Blättchen vom Schmelzpunkt 156°—157° zu gewinnen und dasselbe durch weitere Einwirkung von Formaldehyd in das Tetraparatolylhexahydrotetrazin überzuführen.

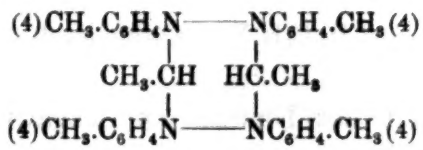
Diese Versuche verliefen also den von Lummerzheim mit Hydrazobenzol angestellten vollständig analog; es war nun aber von grossem Interesse, auch die Molekulargrösse der Verkettungsprodukte des p-Hydrazotoluols mit dem Acetaldehyd zu ermitteln.

Es glückte, aus dem Reactionsgemisch dieser beiden Componenten einen in gelblichen rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 150°—151° krystallisirenden Körper zu isoliren, dessen Analysen zwar zur Formel des 1,2-Diparatolyl-3-methylhydrazimethylens



führten, dessen Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktserhöhungsmethode in Aether aber nicht das nach den Resultaten Lummerzheim's zu erwartende einfache Molekulargewicht, sondern das doppelte ergab. Danach war auch in diesem Falle, der dynamischen Theorie Bischoff's entsprechend, an Stelle des Dreier- der Sechserring entstanden;

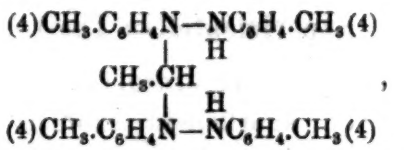
es lag das 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetraparatolylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin



vor.

Die Versuche, bei denen auf ein Molekül p-Hydrazotuluol mindestens 1 Mol. Aldehyd verwendet wurde, verliefen auch noch insofern anders, wie bei dem Hydrazobenzol, als beim Arbeiten in den verschiedensten Lösungsmitteln nur dieses eine Reactionsprodukt erhalten werden konnte.

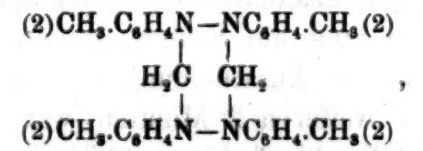
Weder ein Aethylidenbisparahydrazotoluol,



noch Derivate eines aldolisirten Acetaldehydes liessen sich trotz mehrfacher Abänderung der Versuchsbedingungen gewinnen.

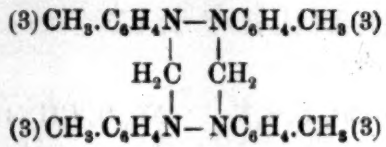
Weiterhin interessirte es uns, festzustellen, ob orthoständige Methylgruppen den Ringschluss beeinträchtigen oder hindern würden.

Dies war jedoch nicht der Fall; das Di-o-hydrazotoluol lieferte ohne jede Schwierigkeit mit Formaldehyd 1,2,4,5-Tetraorthotolylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin



welches bei vorsichtiger Behandlung in farblosen rhombischen Nädelchen vom Schmelzpunkt 187°—188° erhalten, und dessen chemische Zusammensetzung durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmung bewiesen wurde.

Nunmehr wnrde noch zur Vervollständigung dieser Studien das Di-m-hydrazotoluol der Einwirkung des Formaldehyds unterworfen, und auf diese Weise ein in farblosen rhombischen Nadeln vom Schmelzpunkt 166,5°—167,5° krystallisirendes Verkettungsprodukt gewonnen, welches als das zu erwartende 1,2,4,5-Tetrametatolylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin



identificirt wurde.

Es tritt somit der Einfluss der negativen Nitrogruppen einerseits und der positiven Methylgruppen andrerseits auf den Verlauf der Reaction zwischen Hydrazobenzol und Aldehyden deutlich zu Tage. Zur Vervollständigung unserer Kenntniss vom Verhalten des Hydrazobenzols sollen die Versuche noch auf andere seiner Substitutionsprodukte ausgedehnt werden.

Experimenteller Theil.

Die Darstellung des Hydrazobenzols erfolgte einerseits durch Reduction von käuflichem Azobenzol mit Alkali und Zinkstaub in alkoholischer Lösung und andererseits durch Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Azobenzol nach den Angaben von Elbs und Kopp.[1]) Nach diesem Verfahren betrug die Ausbeute 90% der Theorie.

Die Versuche, Hydrazobenzol mit Benzaldehyd in Gegenwart von Eisesssig zu verketten, stellten wir folgendermassen an:

8 Grm. Hydrazobenzol wurden in 40 Grm. Eisessig und 4,4 Grm. (1 Mol.) Benzaldehyd bei Siedehitze gelöst, und die Lösung $^1/_2$ Minute lang auf Siedetemperatur erhalten. Nach 3 Minuten begann die Ausscheidung eines gelbgefärbten Produktes, und nach weiteren 2 Minuten war der Kolbeninhalt in Folge fortgesetzter Abscheidung zähflüssig geworden. Weil, wie eine herausgenommene Probe zeigte, die ausgeschiedenen gelben Blättchen fast unlöslich in Alkohol waren, wurde der Kolbeninhalt mit 30 Grm. absolutem Alkohol durchgeschüttelt, der Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen.

Die Ausbeute betrug ungefähr 2 Grm. Das Produkt schmolz nach der Reinigung durch Lösen in Chloroform und darauffolgende Fällung mit Alkohol bei 229°—230° anscheinend unter geringer Zersetzung.

---

[1]) Zeitschrift f. Elektrochemie 5, 108.

Das Filtrat schied beim Verdünnen mit Wasser noch ein wenig dieser Substanz aus, welche durch etwas Azoverbindung verunreinigt war, und enthielt im übrigen nur essigsaures Benzidin neben Benzaldehyd.

Der bei 229°—230° schmelzende Körper löste sich in der Wärme in verdünnter Salzsäure, in Eisessig und selbst 50procent. Essigsäure unter gleichzeitigem Auftreten von Benzaldehydgeruch zu einer wasserhellen Flüssigkeit, welche mit Kaliumbichromat Blaufärbung und Fällung von chromsaurem Benzidin, also die Benzidinreactionen, gab.

Die Substanz wurde, mit gepulvertem Kaliumbichromat im Kupferschiffchen gemischt, verbrannt.

I. 0,2113 Grm. Substanz gaben 13,8 Cm.³ N bei 15° und einem Barometerstand von 756 Mm.

II. 0,2233 Grm. Substanz gaben 15,0 Cm.³ N bei 15° und einem Barometerstand von 756 Mm.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_2$:	Berechnet für $C_{26}H_{20}N_2$:	Gefunden:	
		I.	II.
N = 10,29	7,78	7,65	7,87 %.

Demnach lag das von Schiff[1]) beschriebene Dibenzylidenbenzidin, $C_{12}H_8(N{:}CH.C_6H_5)_2$, vor. Die geringe Ausbeute an dieser Substanz ist darauf zurückzuführen, dass sie leicht durch Eisessig in Benzaldehyd und Benzidin gespalten wird. Die einigermassen auffallende Erscheinung, dass die wenig ionisirte Eisessigsäure Hydrazobenzol so schnell und vollständig umlagerte, veranlasste uns, darüber Versuche anzustellen, ob die Gegenwart des Bittermandelöls diese Umlagerung beschleunigte.

Es zeigte sich aber, dass sowohl Eisessig wie 50procent. Essigsäure bei höherer Temperatur die Benzidinbildung sehr schnell bewirken.

Bringt man Hydrazobenzol nur während des Bruchtheiles einer Minute mit siedender Essigsäure zusammen, und fällt man den gelösten Theil durch Wasser wieder aus, so giebt das Filtrat schon eine ansehnliche Reaction auf Benzidin.

Schütteln von gepulvertem Hydrazobenzol mit Eisessig bei Zimmertemperatur bewirkt bedeutend langsamer, aber vollständig analog die Umlagerung des Ausgangsmateriales, gleichviel ob Aldehyd zugegen war oder nicht.

[1]) Ann. Chem. 258, 375.

II. Zur Gewinnung des Di-p-nitrohydrazobenzols bedurften wir des Di-p-nitroazobenzols und versuchten dies zuerst nach der Vorschrift Janovsky's[1]) durch Nitriren von 100 Theilen grob zerriebenem Alzobenzol mit 300 Theilen durch Schnee gekühlte Salpetersäure von 1,51 V.-G. herzustellen.

Wenn die Temperatur nicht über 25° steigt, sollen bei dieser Nitrirung folgende drei Nitroazobenzole entstehen: das Monoparanitroazobenzol, das Diparanitroazobenzol und das ölige Dimetanitroazobenzol. Aus dem Gemisch derselben wird durch Behandlung mit kaltem Aceton das Diparanitroazobenzol als ein in der Kälte in demselben unlösliches Produkt gewonnen und durch Krystallisation aus Eisessig gereinigt.

Insgesammt sollen nach Janovsky aus 100 Grm. Azobenzol 160 Grm. (Rohausbeute) an Nitroazobenzolen entstehen, wovon auf Diparanitroazobenzol ca. 80 Grm. entfallen. Doch kann es für den Fall, dass ausschliesslich Dinitroazobenzole resultiren, überhaupt nur eine theoretische Gesamtausbeute von ungefähr 150 Grm. geben.

Abgesehen von dieser sonderbaren Angabe schmolz das nach obiger Vorschrift dargestellte, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig in schönen rothen Nadeln erhaltene Diparanitroazobenzol um 218° und nicht bei 206°, wie Janovsky angiebt; und der unscharfe Schmelzpunkt deutete noch auf das Vorhandensein von Verunreinigungen hin.

Während wir uns noch bemühten, das Produkt völlig zu reinigen, veröffentlichten Werner und Stiasny eine Arbeit über Nitroazobenzole, in welcher sie zugleich eine scharfe Kritik über alles bisher von Janovsky Erschienene ausübten, und beschrieben unter anderem die Gewinnung und Reindarstellung des Diparanitroazobenzols.[2])

Nach ihren Angaben reinigten wir das Rohprodukt durch Kochen in Eisessig unter Zusatz von etwas Chromsäure und erhielten nach einmaligem Umkrystallisiren rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 220°—221°.

Auch die Reduction dieser reinen Dinitroazoverbindung zum Hydrazokörper wurde nach den neuen Vorschriften aus-

---

[1]) Wiener Monatshefte 6, 158.
[2]) Ber. 32, 3272.

geführt. Eine siedende alkoholische Lösung von Di-p-nitroazobenzol, der zur Erhöhung der Löslichkeit der Azoverbindung etwas Aceton zugegeben wurde, wurde mit wässrigem Schwefelammonium versetzt, bis ihre Farbe in Olivengrün umschlug. Diese Reaction trat binnen 3 bis 4 Minuten ein. Die auffallend schnelle Anlagerung der Wasserstoffatome ist wohl dem Einfluss der paraständigen Nitrogruppen zuzuschreiben.

Nach Eintritt des Farbenumschlages wurde die Lösung filtrirt, die Hydrazoverbindung durch Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gefällt, der Niederschlag abgesaugt und getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung schmolz bei 237°—238° unter stürmischer Zersetzung. Das Filtrat gab mit Natronlauge keine Blaufärbung, ein Beweis, dass es keine Hydrazoverbindung mehr enthielt. Doch zeigte die durch Salzsäure entstehende Rothfärbung die Gegenwart von etwas Amidoverbindung an.

Aus 5 Grm. Di-p-nitroazobenzol wurden ungefähr 4 Grm. Diparanitrohydrazobenzol gewonnen.

Die Reinigung des Hydrazokörpers kann nach den Angaben von Werner und Stiasny durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und darauffolgende Krystallisation aus Aceton erfolgen. Ein direct aus Aceton umkrystallisirtes Produkt, welches aus orangegelben Nadeln bestand und bei 234° unter Zersetzung schmolz, wurde zu den im Folgenden zu beschreibenden Experimenten verwandt.[1])

---

[1]) An dieser Stelle möchten wir einige Erfahrungen mittheilen, die H. Rülke bei der Reindarstellung des Monoparanitroazobenzols machte. Dasselbe verändert beim Uebertreiben mit überhitztem Wasserdampf den Schmelzpunkt von 145,5°—146° durchaus nicht. Weil nun Werner und Stiasny in ihrer Arbeit nachwiesen, dass das von Janovsky für eine einheitliche Verbindung gehaltene Monoparanitroazobenzol beträchtliche Mengen der entsprechenden Azoxyverbindung enthielt, war es von Interesse, zu entscheiden, ob die als nicht flüchtig geltenden Azoxyverbindungen mit überhitztem Wasserdampf flüchtig wären. Zu diesem Zwecke wurde Azoxybenzol in einem Oelbad auf 140°—150° erwärmt und konnte so mit Leichtigkeit durch überhitzten Wasserdampf übergetrieben werden, ohne dass irgendwelche Zersetzungserscheinungen eintraten. Ferner ergab dieser Versuch, dass Azoxybenzol mindestens ebenso flüchtig ist, als das später zu beschreibende Monoparamethylazobenzol.

Versuche, Di-p-nitrohydrazobenzol mit Formaldehyd zu verketten.

1 Grm. Di-p-nitrohydrazobenzol wurde in absolutem Alkohol heiss gelöst, und diese Lösung nach Zugabe von 4 Cm.³ 38—40procent. Formaldehydlösung eine Stunde lang im Sieden erhalten.

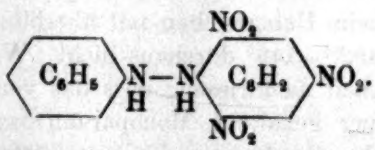
Das nach 20 Stunden ausgefallene orangegelbe Produkt gab mit Natronlauge Blaufärbung und schmolz bei 228° bis 233° unter stürmischer Zersetzung. Es war also unverändertes Ausgangsmaterial.

Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung wurde dasselbe fast in quantitativer Ausbeute zurückerhalten. Azoverbindung war nur in sehr geringer Menge entstanden.

Sodann wurde 1 Grm. Hydrazoverbindung, mit 2 Grm. Formaldehydlösung in 90procent. Alkohol gelöst, 6 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Auch bei diesem Versuche wurde fast die Gesammtmenge des Di-p-nitrohydrazobenzols, abgesehen von etwas gebildetem, Di-p-nitroazobenzol wiedergewonnen.

Ferner lieferte dreistündiges Erhitzen eines Gemenges von 1 Grm. Di-p-nitrohydrazobenzol mit 2 Grm. käuflicher Formaldehydlösung und 25 Cm.³ absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf 160° kein Verkettungsprodukt. Der Hydrazokörper war selbst bei dieser hohen Temperatur unverändert geblieben, was durch den Schmelzpunkt und die Bildung des wunderbar blau gefärbten Natriumsalzes nachgewiesen wurde.

III. 2, 4, 6-Pikrylphenylhydrazin,



Da das Di-p-Nitrohydrazobenzol mit Formaldehyd nicht reagirt hatte, wollten wir das 2, 4, 6-Pikrylphenylhydrazin der Einwirkung desselben unterwerfen und bereiteten es nach den Vorschriften E. Fischer's [1])

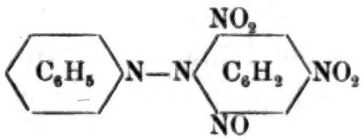
[1]) Ann. Chem. 253, 2.

Der Schmelzpunkt des Produktes schwankte, nachdem es aus Benzol umkrystallisirt war, je nach dem Erhitzen zwischen 175° und 181°.

2 Grm. des Hydrazins wurden möglichst rasch in heissem absoluten Alkohol gelöst, die Lösung nach Zugabe von 1 Grm. Formaldehydlösung kurz aufgekocht und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich ungefähr 1,8 Grm. rothe Krystalle ab, welche bei 177°—180° unter Zersetzung schmolzen und anscheinend Ausgangsmaterial waren.

Deshalb wurden 2 Grm. der Hydrazoverbindung mit 1 Grm. Formaldehydlösung in absolutem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach kurzer Zeit schlug die rothe Farbe der Lösung in Gelb um, und beim Erkalten schieden sich gelbe Blättchen ab, welche unscharf bei 247°, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 249° schmolzen.

Der Schmelzpunkt und die Farbe dieser Krystalle deuteten darauf hin, dass sich aus der Hydrazoverbindung das Dinitrophenylenaznitrosobenzol



gebildet hatte, welches nach Willgerodt und Ferko[1]) aus derselben beim Kochen in Eisessig durch intramolekulare Wasserabspaltung entsteht.

Ein so hergestelltes Kontrollpräparat bewies die Richtigkeit dieser Annahme.

Durch dieselbe Reaction wurde auch bewiesen, dass die bei dem ersten Verkettungsversuch ausgefallenenen Krystalle vom Schmelzp. 177°—180° unverändertes Ausgangsmaterial waren.

IV. Mono-p-methylazobenzol stellten wir nach den Angaben von Jakobson und Lischke[2]) aus einem Gemisch von p-Toluidin und Nitrobenzol durch Eintragen von Natriumhydroxyd bei 178°—180° dar. Die angegebene Ausbeute

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 346; **55**, 392.
[2]) Ann. Chem. **303**, 369.

(23 Grm. Azoverbindung aus je 40 Grm. Toluidin und Nitrobenzol) können wir bestätigen. Als Schmelzpunkt der Verbindung fanden wir 68°—70°, während in der Litteratur 66° bis 70° verzeichnet ist. Dieses Methylazobenzol lässt sich durch Zinkstaub und Natronlauge in siedender alkoholischer Lösung mit fast quantitativer Ausbeute in p-Methylhydrazobenzol überführen. Die Verbindung bildet nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn rein weisse Täfelchen und schmilzt bei 86°.

Entsprechend den von Lummerzheim für die Darstellung des Tetraphenylhexahydrotetrazins gegebenen Vorschriften wurden 2 Grm. p-Methylhydrazobenzol in 20 Grm. 90 procent. Alkohol heiss gelöst, die Lösung nach Zugabe von 1,5 Grm. wässriger Formaldehydlösung schnell bis zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung des Verkettungsproduktes, welches nach 15stündigem Stehen abgesaugt wurde. Die Ausbeute betrug 0,8 Grm.; durch Nachfällung mit Wasser wurden noch 1,2 Grm. erhalten. Der Schmelzpunkt der so gewonnenen, gelblich gefärbten Substanz lag bei 175°—181°. Durch wiederholtes Lösen in Chloroform und darauffolgende Fällung mit 90proc. Alkohol wurde sie in rein weissen Schuppen vom Schmelzp. 190°—193° erhalten.

Sie ist bei Zimmertemperatur leicht löslich in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff und Aceton; fast unlöslich in Alkohol; unlöslich in Wasser.

Es zeigt sich also, dass das Methylhydrazobenzol ebenso leicht mit Formaldehyd reagirt wie das Hydrazobenzol. Wie schon in der Einleitung erwähnt, lag aber in dem Produkt vom Schmelzp. 190°—193° wahrscheinlich ein Gemisch von einander sehr ähnlichen Isomeren vor, auf deren Trennung wir verzichteten.

V. Verkettungsprodukte aus p-Hydrazotoluol.

Zur Darstellung des p-Hydrazotoluols wurden 39 Grm. p-Nitrotoluol oder 30 Grm. p-Azotoluol in 500 Grm. absolutem Alkohol gelöst, etwas mehr als die berechnete Menge 33proc. Natronlauge zugegeben und unter andauerndem Sieden allmählich Zinkstaub eingetragen, bis die Lösung nur noch

schwach gelb gefärbt war. Bei Verwendung von Nitrotoluol trat im Anfang heftige Reaction ein.

Nach Abfiltriren des Zinkstaubs, Fällung der Hydrazoverbindung durch SO_2 haltiges Wasser und Trocknen des abgesaugten und abgepressten Niederschlages im Vacuum wurde das p-Hydrazotoluol durch Krystallisation aus Ligroïn gereinigt.

Weil sich dasselbe jedoch in diesem Lösungsmittel sehr schwer löste und sich aus ihm sehr langsam ausschied, wurde das Rohprodukt bei späteren Versuchen in absolutem Aether aufgenommen, demselben nach dem Filtriren die ungefähr gleiche Quantität Ligroïn zugesetzt und der Aether auf dem Wasserbad abdestillirt. Noch während der Destillation schied sich das p-Hydrazotoluol in quadratisch aussehenden, gelblich gefärbten Blättchen vom Schmelzp. 133°—134° ab. Rein weiss konnte es nie gewonnen werden. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 60 %—75 % der Theorie.

Wegen des erheblichen Unterschiedes des gefundenen und des in der Litteratur zu 126° angegebenen Schmelzpunktes[1]) wurde die Substanz durch Analysen auf ihre Reinheit geprüft. Sie wurde, im Kupferschiffchen mit wasserfreiem, exsiccatortrockenem Kaliumbichromat gemischt, im geschlossenen Rohr verbrannt.

I. 0,2162 Grm. Substanz gaben 26,1 Cm. N bei 18° und einem Barometerstand von 735 Mm.

II. 0,2428 Grm. Substanz gaben 29,2 Cm.³ N bei 18° und einem Barometerstand von 742 Mm.

III. 0,2483 Grm. Subst. gaben 0,1676 Grm. H_2O u. 0,7195 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 79,24	—	—	79,03 %
H = 7,55	—	—	7,50 „
N = 13,21	13,58	13,66	—
100,00.			

Demnach war die bei 133°—134° schmelzende Verbindung reines p-Hydrazotoluol.

[1]) Beilstein 1899, IV, 1582.

Einwirkung von 2 Mol. Formaldehyd auf 2 Mol. p-Hydrazotoluol.

Zu einer heissen Lösung von 10 Grm. p-Hydrazotoluol in 50 Grm. absolutem Alkohol gab man 7 Grm. 38%—40proc. wässrige Formaldehydlösung, kochte das Gemisch einen Moment auf und liess es dann bei Zimmertemperatur stehen. Die Ausscheidung des Reactionsproduktes begann sofort. Nach 15 Stunden wurde dasselbe abgesaugt und mit 90procent. Alkohohl gewaschen. Die Menge der direct ausgefallenen Substanz schwankte zwischen 6 und 8 Grm.; durch Nachfällung mit Wasser wurden in Summa ca. 10 Grm. erhalten.

Das so gewonnene, gelb gefärbte Rohprodukt schmolz bei 205° unscharf. Durch wiederholtes Umkrystallisiren desselben aus Benzol oder Benzin stieg der Schmelzp. auf 213° bis 214°.

Die Substanz krystallisirt aus den genannten Lösungsmitteln in schwachgelben, dünnen monoklinen Blättchen mit dem Prismenwinkel 108°.[1])

I. 0,1892 Grm. Subst. gaben 0,5579 Grm. CO_2 u. 0,1250 Grm. H_2O.
II. 0,1855 Grm. Subst. gaben 0,5469 Grm. CO_2 u. 0,1210 Grm. H_2O.
III. 0,1946 Grm. Substanz gaben 21,3 Cm.³ N bei 20° und einem Barometerstand von 749 Mm.
IV. 0,1480 Grm. Substanz gaben 16,25 Cm.³ N bei 20° und einem Barometerstand von 749 Mm.

Berechnet für $C_{30}H_{32}N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 80,36	80,44	80,43	—	—
H = 7,14	7,35	7,22	—	—
N = 12,50	—	—	12,44	12,48 %
100,00.				

Die Verbrennungen mussten unter grosser Vorsicht ausgeführt werden, weil die Substanz sich einerseits schnell zersetzte und andrerseits leicht stickstoffhaltige, schwer verbrennbare Kohle hinterliess.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes diente die ebullioskopische Methode unter Verwendung von Benzol.

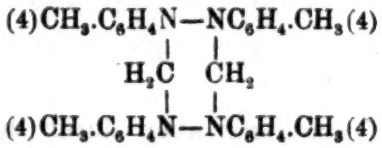
---

[1]) Diese und die folgenden mikroskopischen Untersuchungen verdanken wir Herrn Dr. Schlegel vom hiesigen mineralogischen Institut und sprechen demselben auch an dieser Stelle unsern besten Dank aus.

	I.	II.	III.
Menge des Lösungsmittels	18,3330 Grm.	18,3330 Grm.	18,3330 Grm.
Menge der Substanz	0,3551 „	0,5167 „	0,7941 „
Erhöhung des Siedepunktes	0,114°	0,170°	0,247°
Gefundenes Molekulargewicht	492	481	468

Aus diesen Zahlen ergiebt sich mit Sicherheit als einzig mögliches Molekulargewicht die Zahl 448.

Es waren mithin 2 Mol. p-Hydrazotuol mit 2 Mol. Formaldehyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu dem 1, 2, 4, 5-Tetraparatolylhexahydro-1, 2, 4, 5-tetrazin



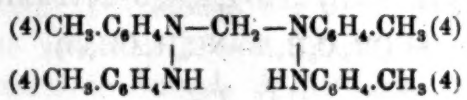
zusammengetreten.

Dasselbe oxydirt sich sehr schnell in Lösung zu p-Azotoluol und wird durch verdünnte Mineralsäuren leicht aufgespalten. Trocken und rein ist es ziemlich luftbeständig. Es ist bei Zimmertemperatur sehr leicht löslich in Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Essigester; in der Wärme löslich in Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol und in den Petroläthern; unlöslich in Wasser.

Verkettung von 2 Mol. p-Hydrazotoluol mit 1 Mol. Formaldehyd zum Methenbis-p-hydrazotoluol.

Zur Herstellung dieses Körpers löste man 5 Grm. p-Hydrazotoluol in 38 Grm. absolutem Alkohol bei Siedehitze, liess die Lösung, analog den Lummerzheim'schen Versuchen, einige Zeit, jedoch nicht bis zur beginnenden Ausscheidung des p-Hydrazotoluols, abkühlen und gab darauf 50 Tropfen (ca. 2,5 Grm.) wässrige Formaldehydlösung zu. Bereits nach einigen Sekunden begann Ausscheidung des Verkettungsproduktes, welche durch Schütteln der Lösung beschleunigt werden konnte. Das nach 16 Stunden abgesaugte, gelb gefärbte Produkt betrug 3,8 Grm. und schmolz bei 150°—152° unscharf. Die Nachfällung mit Wasser lieferte noch ein durch Azoverbindung stark verunreinigtes Produkt vom Schmelzp. 142° bis 160°. Durch Behandeln der direct ausgefallenen Substanz

mit Aether konnten 2 Körper aus derselben isolirt werden, von denen der aus dem ersten Auszug stammende bei 153° unscharf schmolz, während der Schmelzpunkt der aus der zweiten Extraction ausgefallenen Verbindung bei 211° lag und bei dem Umkrystallisiren derselben aus Benzol noch um 2°—3° stieg. Es besteht kein Zweifel, dass der bei 213°—214° schmelzende Körper das Tetraparatolylhexahydrotetrazin war; wir mussten annehmen, dass in dem niedrig schmelzenden Produkt Methenbisparahydrazotoluol:



vorlag.

Weil diese Verbindung aber durch Krystallisation aus Ligroïn und anderen Lösungsmitteln nicht einheitlich erhalten werden konnte und öfteres Umkrystallisiren stets einen bedeutenden Verlust an Substanz durch Bildung von Azoverbindung mit sich brachte, versuchten wir die Verkettung durch Schütteln von fein zerriebenem p-Hydrazotoluol mit Formaldehyd in alkoholischer Flüssigkeit zu bewirken. Diese Methode führte zum Ziele, und zwar erhielten wir nach folgender Vorschrift die besten Resultate: 4 Grm. fein zerriebenes p-Hydrazotoluol wurden in einer Flasche mit 30 Grm. absolutem Alkohol übergossen, dann 2 Grm. 38—40 proc. Formaldehydlösung zugegeben, das Gefäss gut verstopft und ungefähr 4 Stunden lang bei Zimmertemperatur im Schüttelapparat geschüttelt, bis eine herausgenommene Probe des in der Lösung befindlichen gelben Pulvers den Schmelzp. 156°—158° hatte. Alsdann wurde dasselbe abgesaugt, mit Alkohol und Aether nachgewaschen. Die Ausbeute an gelb gefärbter Substanz betrug 3,5 Grm.

Aus Benzin krystallisirt, schmolz die Verbindung bei 156°—157° scharf.

Die Aufarbeitung der Mutterlauge lohnt nicht, weil dieselbe ein sehr unreines Produkt liefert.

Die Analysenergebnisse waren folgende:

I. 0,2230 Grm. Substanz gaben 24,95 Cm.³ N bei 15° und einem Barometerstand von 750 Mm.

II. 0,1541 Grm. Substanz gaben 17,55 Cm.³ N bei 18° und einem Barometerstand von 748 Mm.

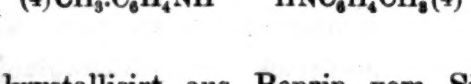
III. 0,2094 Grm. Subst. gaben 0,6103 Grm. CO_2 u. 0,1414 Grm. H_2O.
IV. 0,1981 Grm. Subst. gaben 0,5804 Grm. CO_2 u. 0,1347 Grm. H_2O.
V. 0,2116 Grm. Subst. gaben 0,6204 Grm. CO_2 u. 0,1456 Grm. H_2O.

Berechnet für	Gefunden:				
$C_{29}H_{32}N_4$:	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 79,82	—	—	79,47	79,90	79,96 %
H = 7,34	—	—	7,50	7,56	7,65 „
N = 12,84	13,01	13,04	—	—	—
100,00.					

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktserhöhungsmethode in Benzol ergab:

	I.	II.	III.
Menge des Lösungsmittels	18,2868 Grm.	18,2868 Grm.	18,2868 Grm.
Menge der Substanz	0,1658 „	0,4581 „	0,6661 „
Erhöhung des Siedepunktes	0,050°	0,155°	0,225°
Gefundenes Molekulargewicht	484	432	432

Die gefundenen Zahlen beweisen, dass der untersuchten Verbindung das Molekulargewicht 436 zukommt. Es war also, wie erwartet wurde, aus 2 Mol. p-Hydrazotoluol und 1 Mol. Formaldehyd das Methenbis-p-hydrazotoluol



entstanden.

Dasselbe krystallisirt aus Benzin vom Siedepunkt 110° bis 130° in schwach gelben monoklinen Täfelchen mit dem Prismenwinkel 125°, bei denen besonders ∞ P, 0 P und bisweilen auch P ∞ ausgebildet sind.

Es oxydirt sich äusserst schnell in Lösung und wird durch verdünnte Säuren leicht zersetzt. Trocken und rein ist es luftbeständig. Es ist bei Zimmertemperatur leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Aceton; in der Wärme löslich in den Petroläthern, in Alkohol und leicht in Aether, unlöslich in Wasser.

Aus manchen Lösungsmitteln, wie Ligroïn, fällt es sehr schwer wieder aus.

Um das Vorhandensein der beiden erhalten gebliebenen Imidwasserstoffatome zu beweisen, versuchten wir, das Methen-

bis-p-hydrazotoluol durch Einwirkung von Formaldehyd in das Tetraparatolylhexahydrotetrazin überzuführen.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Grm. Methenbis-p-hydrazotoluol mit 20 Grm. 90proc. Alkohol bis zum Sieden erhitzt und nach Zugabe von 10 Tropfen 38—40proc. Formaldehydlösung bis zur Lösung erwärmt, dann abermals 10 Tropfen Formaldehydlösung zugegeben und kurz aufgekocht. Das nach 24 Stunden abfiltrirte Produkt schmolz bei 204° und wog 0,5 Grm. Die Nachfällung mit Wasser ergab noch ca. 0,5 Grm. durch Azoverbindung verunreinigtes Produkt vom Schmelzp. 190°—200°.

Dasselbe erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzin als das bei 213°—214° schmelzende Tetraparatolylhexahydrotetrazin.

Einwirkung von 2 Mol. Acetaldehyd auf 2 Mol. p-Hydrazotoluol.

Diese Reaction wurde studirt, um festzustellen, ob ebenso wie bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Hydrazobenzol[1]), durch diesen Aldehyd Hydrazimethylenderivate entstehen würden.

Wir arbeiteten daher zuerst genau nach den für die Hydrazimethylenverbindungen ausgearbeiteten Vorschriften.

5 Grm. fein gepulvertes p-Hydrazotoluol wurden mit 1,5 Grm. Acetaldehyd auf dem Wasserbade einige Minuten lang zum Sieden erhitzt und nach Abkühlung des gelben öligen Gemisches noch so viel Aldehyd zugegeben, dass gerade 1,5 Grm. auf 5 Grm. Hydrazoverbindung kamen.

Nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde war das Ganze erstarrt. Namentlich trug Hin- und Herschütteln des Oeles hierzu bei.

Durch Verreiben des festen Produktes mit leicht siedendem Petroläther erhielten wir gelbe Krystalle, die bei 147° unscharf schmolzen und aus Ligroïn in gelben, bei 150°—151° scharf schmelzenden Prismen krystallisirten.

Versuche, bei denen auf 5 Grm. p-Hydrazotoluol 2,1 Grm. Acetaldehyd (2 Mol.) kamen, lieferten dieselbe Verbindung, und zwar wurden von ihr ungefähr 2 Grm. erhalten. Der

[1]) Vgl. Rassow u. Lummerzheim, dies. Journ. [2] 64, 155.

zum Waschen benutzte Petroläther schied beim Verdunsten im Vacuum eine stark gelb gefärbte Schmiere aus, die aus dem Verkettungsprodukt und Azoverbindung bestand. Die Aufarbeitung war höchst schwierig.

In alkoholischer Lösung erhielten wir zuerst nur gelbe ölige Produkte, die durch Behandlung mit Petroläther geringe Mengen der bei Ausschluss von Alkohol gewonnenen Substanz vom Schmelzp. 150°—151° abschieden. In besserer Ausbeute entsteht diese Verbindung nach folgendem Verfahren:

5 Grm. fein zerriebenes p-Hydrazotoluol werden mit 20 Grm. absolutem Alkohol übergossen und 3,1 Grm. Acetaldehyd (3 Mol.) hinzugefügt. Es tritt fast sofortige Lösung unter Freiwerden von Wärme ein. Darauf wird das Gemisch im Schüttelapparat geschüttelt. Schon nach 4 Stunden ist eine starke krystallinische Abscheidung zu beobachten. Das Schütteln wird noch $1^1/_2$ Stunden lang fortgesetzt. Nach 15stündigem Stehen der Lösung wird der ausgeschiedene Körper abgesaugt. Er schmilzt bei 145° — 146°; Ausbeute 2,7 Grm.

Die Aufarbeitung der Mutterlauge gab ein durch Azoverbindung stark verunreinigtes Produkt.

Auch wenn an Stelle des Aethylalkoholes Methylalkohol genommen, oder die Verkettung in Aether bewirkt wurde, resultirte, im Gegensatz zu den Lummerzheim'schen Ergebnissen, nur dieses eine Verkettungsprodukt.

Dasselbe wurde, nachdem es aus Ligroïn in gelblichen Prismen vom Schmelzp. 150°—151° erhalten worden war, mit gepulvertem, wasserfreiem Kaliumbichromat im Kupferschiffchen gemischt, im geschlossenen Rohr verbrannt.

I. 0,2170 Grm. Substanz gaben 23,0 Cm.³ N bei 18° und einem Barometerstand von 754 Mm.

II. 0,2054 Grm. Substanz gaben 21,3 Cm.³ N bei 19° und einem Barometerstand von 754 Mm.

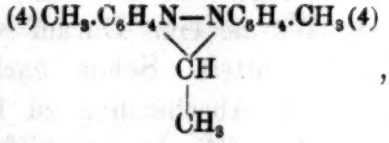
III. 0,2216 Grm. Subst. gaben 0,6542 Grm. CO_2 u. 0,1566 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 80,67	—	—	80,51 %
H = 7,56	—	—	7,85 „
N = 11,77	12,24	11,94	—
100,00.			

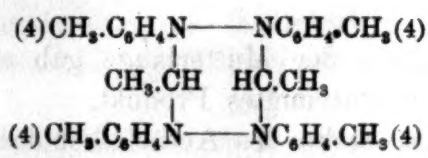
Die Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode in Aethyläther ergab:

	I.	II.	III.
Menge des Lösungsmittels	17,4370 Grm.	17,4370 Grm.	17,4370 Grm.
Menge der Substanz	0,4048 „	0,7095 „	0,9826 „
Erhöhung des Siedepunktes	0,100°	0,177°	0,242°
Gefundenes Molekulargewicht	490	485	466

Aus diesen Zahlen ergiebt sich das Molekulargewicht 476. Es hatte sich also nicht das nach den Resultaten Lummerzheim's zu erwartende 1,2-Diparatolyl-3-methylhydrazimethylen



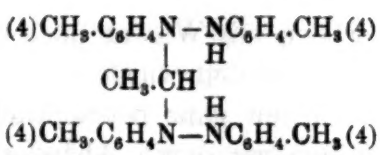
sondern das 3,6-Dimethyl-1,2,4,5-tetraparatolylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin



gebildet; ein Resultat, das die dynamische Theorie Bischoff's bestätigt.

Das Dimethyltetraparatolylhexahydrotetrazin krystallisirt in gelben rhombischen Prismen mit vorwaltend ausgebildetem Makropinakoïd ($\infty \bar{P} \infty$). Es oxydirt sich sehr schnell in Lösung und wird durch verdünnte Mineralsäuren leicht aufgespalten. Es löst sich langsam, aber reichlich in Methyl- und Aethylalkohol beim Erwärmen auf, scheidet sich jedoch schwer wieder aus den Lösungen aus. In der Hitze ist es leicht löslich in leicht siedendem Petroläther, leichter in Ligroïn; sehr leicht schon bei Zimmertemperatur löslich in Benzin, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol und Essigester; unlöslich in Wasser.

Die Bildung des dem Methenbis-p-hydrazotoluol analogen, intermediären Athylidenbis-p-hydrazotoluols:



konnte bei keinem Versuche beobachtet werden.

Was die gelbe Färbung der drei soeben geschilderten Verbindungen anbetrifft, so glauben wir annehmen zu dürfen, dass dieselben, wie die von Lummerzheim erhaltenen und die von uns im Folgenden zu beschreibenden Körper an und für sich farblos sind; dass die Färbung nur ihrer leichten Zersetzlichkeit in Lösung zuzuschreiben ist, und ferner auch dadurch bedingt wird, dass ihre Löslichkeiten in den in Betracht kommenden Lösungsmitteln nicht wesentlich verschieden von denen der Azoverbindung sind.

VI. Derivate des o-Hydrazotoluols.

o-Hydrazotoluol erhielten wir aus o-Azotoluol durch Zinkstaub und Alkali; es krystallisirt aus Benzin vom Siedepunkt 110°—130° in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 165°; die Ausbeute an reinem Produkt betrug ungefähr 60 %—70 % der Theorie.

Verkettung von 2 Mol. o-Hydrazotoluol mit 2 Mol. Formaldehyd.

5 Grm. o-Hydrazotoluol wurden mit 5 Grm. 38—40 proc. Formaldehydlösung und 17 Grm. absolutem Alkohol übergossen und bis zur eintretenden Lösung erhitzt. Dann wurde das Reactionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bereits nach $^1/_4$ Stunde begann die Abscheidung eines gelbrothen Oeles. Dasselbe war nach 24 Stunden noch nicht fest geworden. Im Eiskochsalzgemisch wurde es zähflüssig, nahm jedoch bei Zimmertemperatur sehr schnell sein früheres Aussehen wieder an.

Nach Abgiessen des überstehenden Alkoholes wurde das Oel in wenig Aceton aufgenommen. Durch Verdunsten desselben im Vacuum bekamen wir eine gelbrothe Schmiere, die mit leicht siedendem Petroläther behandelt, schwach gelbe Substanz vom Schmelzp. 182° ausschied. Die alkoholische

Lösung gab beim Fällen mit Wasser noch etwas rothgefärbtes Oel, welches ebenso behandelt wurde.

Da diese Methode mit ganz beträchtlichen Verlusten verbunden war, versuchten wir durch Abänderung der Versuchsbedingungen zu einem günstigeren Resultate zu gelangen. Es liess sich aber keine Vorschrift finden, nach welcher die Abscheidung des Verkettungsproduktes ohne eine solche von öligen Beimengungen zu erzielen gewesen wäre. Die verhältnissmässig besten Resultate erhielten wir so: 10 Grm. Hydrazotoluol wurden mit 10 Grm. käuflicher Formaldehydlösung in 30 Grm. absolutem Alkohol heiss gelöst, und die Lösung sofort in dem Schüttelapparat geschüttelt. Nach kurzer Zeit schieden sich schwach gefärbte Krystalle und gleichzeitig etwas Oel ab. Nach einstündigem Schütteln und 15 stündigem Stehen der Lösung wurden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt und von dem anhaftenden Oel durch Waschen mit Aceton befreit. — Die Acetonlösung gab bei vorsichtigem Fällen mit Wasser ein dunkelrothes Gemisch von o-Azotoluol und dem Verkettungsprodukt ab. Die Rohausbeute betrug $2^1/_2$ Grm. Die fast rein weisse Substanz schmolz bei 183°.

Das alkoholische Filtrat wurde in einen Exsiccator über Schwefelsäure gesetzt. Nach dem Evacuiren desselben schied sich durch langsame Verdunstung des Alkoholes allmählich Verkettungsprodukt aus. Es war fast frei von öligen Beimengungen. Aller zwei Tage wurde das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit etwas Aceton gewaschen. Die alkoholische Mutterlauge wurde behufs weiterer Einengung in das Vacuum gebracht.

Auf diese Weise gewannen wir nach und nach in Summa noch 5 Grm. Rohprodukt, so dass insgesammt 7,5 Grm. desselben aus 10 Grm. Hydrazoverbindung gewonnen wurden. Das fractionirte Verdunsten der alkoholischen Mutterlauge geschah lediglich, um die Schmelzpunkte der einzelnen dadurch erhaltenen Substanzmengen zu bestimmen und zu untersuchen, ob mehrere Verkettungsprodukte entstanden waren. Sämmtliche Schmelzpunkte lagen bei 180°.

Durch Krystallisation des Rohproduktes aus Benzin stieg sein Schmelzpunkt auf 187°—188°. Ein zweites Produkt war nicht entstanden.

Die Substanz wurde, im Kupferschiffchen mit gepulvertem, wasserfreiem Kaliumbichromat gemischt, im geschlossenen Rohr verbrannt.

I. 0,2129 Grm. Substanz lieferten 23,4 Cm.³ N bei 18° und einem Barometerstand von 746 Mm.

II. 0,1988 Grm. Substanz lieferten 22,0 Cm.³ N bei 18° und einem Barometerstand von 746 Mm.

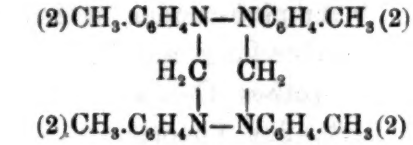
III. 0,2306 Grm. Subst. lieferten 0,6784 Grm. CO_2 u. 0,1517 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{32}N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 80,36	—	—	80,23 %
H = 7,14	—	—	7,31 „
N = 12,50	12,55	12,64	—
100,00.			

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktserhöhungsmethode in Benzol ergab:

Menge des Lösungsmittels	19,1505 Grm.	19,1505 Grm.	19,1505 Grm.
Menge der Substanz	0,3050 „	0,5580 „	0,8052 „
Erhöhung des Siedepunktes	0,105°	0,189°	0,252°
Gefundenes Molekulargewicht	405	412	445

Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich, dass der Verbindung das Molekulargewicht 448 zukommt. Es war also aus 2 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. o-Hydrazotoluol das 1,2,4,5-Tetraorthotolylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin



entstanden.

Dasselbe krystallisirt in farblosen rhombischen Nädelchen, welche bei 187°—188° unter stürmischer Zersetzung schmelzen. In Lösung oxydirt es sich schnell, auch wird es durch Säuren leicht aufgespalten. Es ist bei Zimmertemperatur leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Essigester; in der Hitze löslich in Aceton, den Petroläthern, Methylalkohol, Aethylalkohol und Aether; unlöslich in Wasser.

Ein Einfluss der orthoständigen Methylgruppen auf das Zustandekommen des Sechserringes war nicht zu beobachten.

VII. m-Hydrazotoluol.

m-Azotoluol wurde von uns sowohl durch Reduction von m-Azoxytoluol, welches wir nach den von Buchka und Schachtebeck gegebenen Vorschriften[1]) bereiteten, als auch durch Reduction von m-Nitrotoluol in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Alkali dargestellt. Im ersteren Falle reducirten wir bis zur Azoverbindung, im zweiten bis zur Hydrazoverbindung, welche dann mit Wasserstoffsuperoxyd zum m-Azotoluol oxydirt wurde.

Dasselbe wurde ferner durch elektrolytische Reduction von m-Nitrotoluol nach Rohde[2]) gewonnen; diese Methode lieferte die besten Ausbeuten.

Die Reduction erfolgte in einem schlanken Becherglas. Die Kathodenflüssigkeit bestand aus einer Lösung von 10 Grm. m-Nitrotoluol und 1 Grm. Natriumacetat in 250 Cm.^{3} 70 proc. Alkohol; die Anodenflüssigkeit war eine kalte gesättigte Soda- oder Natriumsulfatlösung. Zur Reduction kann man einen Strom von 7—8 Ampère auf 100 Cm.^{3} Kathodenoberfläche benutzen; insgesammt sind 7,9 Ampèrestunden erforderlich.

Bei unseren Versuchen liessen wir jedoch höchstens einen Strom von 4 Ampère die Zelle passiren, weil bei Anwendung höherer Stromstärken durch Diffusion der Kathoden- und Anodenflüssigkeit zu leicht Störungen eintraten. Nach Verlauf von ungefähr 7,9 Ampèrestunden schied sich beim Fällen mit Wasser die Azoverbindung aus der Kathodenflüssigkeit als bald erstarrendes, rothes Oel ab, und zwar betrug ihre Ausbeute reichlich 91 % der Theorie.

Aus Alkohol krystallisirte das m-Azotoluol in kleinen derben Krystallen vom Schmelzp. 54°—55°. Die Darstellung des m-Hydrazotoluols kann nach Rohde durch directe Reduction von m-Nitrotoluol unter denselben Bedingungen geschehen. Zu derselben sind 10 Ampèrestunden erforderlich.

Auch diese Angabe können wir bestätigen. Doch benutzten wir auch in diesem Falle nur einen Strom von 4 Ampère. Nachdem die Kathodenflüssigkeit ziemlich entfärbt war,

---

[1]) Ber. 22, 835.

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie 5, 322.

wurde die Hydrazoverbindung aus ihr mittelst Wasser unter Durchleiten eines schwachen Stromes, um Oxydation zu vermeiden, ausgefällt, das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung im Scheidetrichter vom Wasser getrennt.

Das m-Hydrazotoluol kann durch Verdunsten des Aethers im Exsiccator als gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel gewonnen werden, welches nicht zur Krystallisation zu bringen ist und den Eindruck einer überschmolzenen Lösung macht.

Je nachdem sich bei der Reduction später oder früher Störungen einstellten, reducirten wir entweder direct bis zur Hydrazoverbindung oder nur bis zur Azoverbindung. Im letzteren Falle wurde die Azoverbindung isolirt und in frisch bereiteter alkoholischer Lösung weiter reducirt.

Einwirkung von 2 Mol. Formaldehyd auf 2 Mol. m-Hydrazotoluol.

Um Oxydation der Hydrazoverbindung möglichst zu vermeiden, wurde die ätherische Lösung, welche theoretisch ca. 7 Grm. m-Hydrazotoluol enthalten musste, sogleich nach ihrer Gewinnung mit 50 Grm. absolutem Alkohol und 8 Grm. Formaldehydlösung versetzt und der Aether abdestillirt.

Nach 20 Stunden hatte sich aus der gelbrothen Lösung ein gefärbtes Oel abgeschieden, welches zu krystallisiren begann. Beim Verdunsten des Alkohols im Vacuum wurde eine feste, schwachgelbe Masse erhalten, die durch etwas beigemengtes rothes Oel noch schmierig war. Sie wurde mit wässrigem Aceton verrieben und abfiltrirt. Die Ausbeute betrug 3,2 Grm. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 155°—162°. Durch mehrmaliges Lösen in Aceton und darauf folgende Fällung mit Wasser wurde die Verbindung in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 166,5°—167,5° erhalten.

Ein zweites Verkettungsprodukt konnte auch beim Verarbeiten des zum Waschen des Rohproduktes verwandten Acetons nicht gefunden werden. Es gelang nicht, das im Aceton enthaltene Oel zum Erstarren zu bringen, bevor sich dasselbe zur Azoverbindung oxydirt hatte.

Leider war es nicht möglich, die Ausbeute durch Abänderung der Versuchsbedingungen zu vergrössern.

Die Substanz wurde im geschlossenen Rohr verbrannt, nachdem sie im Kupferschiffchen mit wasserfreiem Kaliumbichromat gemischt worden war.

I. 0,2114 Grm. Substanz gaben 22,7 Cm.³ N bei 14° und einem Barometerstand von 751 Mm.

II. 0,2131 Grm. Substanz gaben 22,6 Cm.³ N bei 16° und einem Barometerstand von 756 Mm.

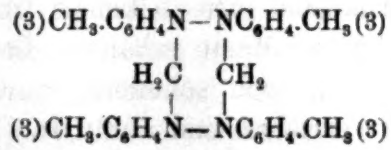
III. 0,2015 Grm. Subst. gaben 0,5915 Grm. CO_2 u. 0,1333 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{30}H_{32}N_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 80,36	—	—	80,06 %
H = 7,14	—	—	7,35 „
N = 12,50	12,55	12,38	—
100,00.			

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode in Benzol ergab:

	I.	II.	III.
Menge des Lösungsmittels	14,3670 Grm.	14,3670 Grm.	14,3670 Grm.
Menge der Substanz	0,4800 „	0,5917 „	0,6501 „
Erhöhung des Siedepunktes	0,191°	0,242°	0,272°
Gefundenes Molekulargewicht	467	454	444

Nach diesen Resultaten unterliegt es keinem Zweifel, dass der Verbindung das Molekulargewicht 448 zukommt. Es lag also das 1,2,4,5-Tetrametatolylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin



vor. Dasselbe krystallisirt in farblosen rhombischen Nadeln vom Schmelzp. 166,5°—167,5°. Es wird in Lösung schnell zur Azoverbindung oxydirt und durch verdünnte Säuren leicht aufgespalten. Es ist in der Wärme löslich in den Petroläthern (mit steigendem Siedepunkt steigt die Löslichkeit), in Methylalkohol, Aethyläther; bei Zimmertemperatur leicht löslich in Aceton, Aethylalkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Essigester; unlöslich in Wasser.

Leipzig, im October 1901.

Ueber die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetessigäther, Acetessigsäure und „Benzolazoacetessigäther“;

von

Eugen Bamberger und **E. W. Wheelwright.**

Durch die Untersuchungen von V. Meyer[1]), Züblin[2]), Richter und Münzer[3]) und Japp und Klingemann[4]) ist Folgendes festgestellt worden:

Acetessigester (1 Mol.) und Diazobenzol (1 Mol.) vereinigen sich zum Benzolazoacetessigäther, welcher in Folge theilweiser Verseifung von der entsprechenden Säure begleitet wird:

I. $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + C_6H_5.N_2.OH$
$= CH_3-CO-\underset{\|}{C}-COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3-CO-\underset{\|}{C}-COOH$
$N_2HC_6H_5 \qquad\qquad N_2HC_6H_5$

Acetessigsäure dagegen wird von der äquimolekularen Menge Diazobenzol in Brenztraubenaldehydrazon umgewandelt.

II. $CH_3-CO-CH_2-COOH + C_6H_5N_2OH$
$= CH_3-CO-\underset{\|}{CH} + CO_2 + H_2O$
$N_2HC_6H_5$

Wir haben uns überzeugt, dass man die Reaction des Diazobenzols sowohl mit Acetessigäther wie mit Acetessigsäure durch geringfügige Aenderung der von früheren Experimentatoren gewählten Versuchsbedingungen in andere Bahnen lenken kann. Die Anwendung von Aetzalkali oder von Soda führte uns zur Auffindung von Formazylverbindungen.

Acetessigäther (1 Mol.) und Diazobenzol (2 Mol.) geben bei Anwesenheit freien Alkalis Formazylcarbonsäureäther und Essigsäure („Säurespaltung“):

III. $CH_3-CO-CH_2-COOC_2H_5 + 2(C_6H_5N_2OH)$
$= C-COOC_2H_5 + CH_3COOH + H_2O$
$C_6N_5N_2 \quad N_2HC_6H_5$
Formazylcarbonäther.

---

[1]) Ber. **10**, 2075. [2]) Das. **11**, 1417. [3]) Das. **17**, 1927.
[4]) Ann. Chem. **247**, 190.

Acetessigsäure (1 Mol.) und Diazobenzol (2 Mol.) geben bei Anwesenheit von Soda Kohlensäure und Formazylmethylketon („Ketonspaltung").

IV. $CH_3-CO-CH_2-COOH + 2(C_6H_5N_2OH) = C(C_6H_5N_2)(N_2HC_6H_5)-CO-CH_3 + CO_2 + 2(H_2O)$

Formazylmethylketon.

Acetessigsäure (1 Mol.) + Diazobenzol (3 Mol.) geben bei Anwesenheit freier Aetzlauge Essigsäure, Kohlensäure und Phenylazoformazyl („Säure- und Ketonspaltung"):

V. $CH_3-CO-CH_2-COOH + 3(C_6H_5N_2OH) = C(C_6H_5N_2)(N_2HC_6H_5)-N_2-C_6H_5 + CH_3COOH + CO_2 + 2(H_2O)$

Phenylazoformazyl.

Derselbe Vorgang findet accessorisch auch bei IV. statt, wenn man die Soda dort durch Alkalihydroxyd ersetzt.

Bei III. entsteht intermediär Benzolazoacetessigäther, welcher bei Gegenwart freier Aetzlauge durch ein weiteres Molekül Diazobenzol in Formazylcarbonäther übergeführt wird. Diese zweite Phase kann man — von der ersten losgelöst — für sich verwirklichen („Säurespaltung"):

VI. $CH_3-CO-C(N_2HC_6H_5)-COOC_2H_5 + C_6H_5N_2OH = C(C_6H_5.N_2)(N_2HC_6H_5)-COOC_2H_5 + CH_3COOH$

Ueberlässt man die aus dem Aether leicht erhältliche Formazylcarbonsäure in ätzalkalischer Lösung der Einwirkung eines Moleküls Diazobenzol, so wird das Carboxyl durch das Phenylazoradical ersetzt und man erhält Phenylazoformazyl:

$C(C_6H_5N_2)(N_2HC_6H_5)-COOH + C_6H_5N_2OH = C(C_6H_5N_2)(N_2HC_6H_5)-N_2-C_6H_5 + CO_2 + H_2O.$

Die Theorie aller dieser Vorgänge und die Eigenschaften der neu aufgefundenen Körper sind schon früher[1]) ausführlich behandelt worden; es erübrigt nur noch, die bisher lediglich in Dissertationen[2]) niedergelegten Versuchsdaten nachzutragen.

---

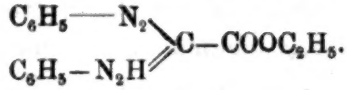
[1]) Ber. 25, 3201—3213; das. 3539 u. 3547 u. flg.

[2]) Wheelright, München 1893 und de Gruyter, München 1893.

Einwirkung von alkalischem Diazobenzol (2 Mol.) auf Acetessigäther (1 Mol.).

Als wir, der V. Meyer'schen Weisung[1]) folgend, Phenylazoacetessigäther darstellten, erhielten wir bei den ersten Versuchen, bei welchen die saure Mischung von Acetessigäther und Diazobenzolchlorid ohne besondere Aufmerksamkeit, also ohne Rücksicht auf etwaigen Ueberschuss, mit verdünnter Lauge versetzt wurde, aus dem bei dem Process gebildeten rothen Harz durch Krystallisation aus Alkohol prachtvolle, rothe, bei 117° schmelzende Prismen, in welchen wir den bis dahin unbekannten Formazylcarbonsäureäther entdeckten. Die systematische Prüfung seiner Entstehungsbedingungen lehrte uns, dass ein Ueberschuss freien Aetzalkalis seine Bildung begünstigt, indem das letztere bei Gegenwart von Diazobenzol den intermediär erzeugten Phenylazoacetessigäther im Sinne obiger Gleichung VI. in Essigsäure und Formazylcarbonsäureäther zerlegt („Säurespaltung").

Formazylcarbonsäureäther[2]),



Diese Erkenntniss führte zur folgenden, äusserst ergiebigen Darstellungsmethode:

Eine aus 178,7 Grm. Anilin, 132,5 Grm. Natriumnitrit und 455 Grm. Salzsäure hergestellte Diazoniumlösung wird in eine gut gekühlte und mit Eisstückchen durchsetzte Lösung von 750 Grm. Aetzkali in 7500 Grm. Wasser eingerührt. Zu dieser Flüssigkeit lässt man bei einer 0°—3° nicht übersteigenden Temperatur die frisch bereitete Lösung von 125 Grm. Acetessigäther in 2500 Ccm. 10 procent., gekühlten Kalis unter fleissigem Umrühren hinzufliessen. Der bald tiefrothe Gefässinhalt setzt nach einigen Minuten ein auf der Oberfläche schwimmendes dunkelrothes, blauviolett metallisch schimmern-

[1]) Ber. **10**, 2075.

[2]) Derselbe Körper ist fast gleichzeitig wie von uns (Ber. **25**, 3202) auch von v. Pechmann aus Mesoxalestersäurehydrazon erhalten worden (das. **25**, 3175); kurz darauf isolirte ihn auch — auf wieder anderem Wege — W. Wislicenus (das. **25**, 3455).

des, halbfestes Harz ab, das bei der stets innezuhaltenden niederen Temperatur sehr rasch vollständig hart und krystallinisch wird; es wird, wenn nöthig, von Zeit zu Zeit herausgenommen und pulverisirt. Man bringt es möglichst bald auf das Saugfilter, wäscht es unter kräftiger Bearbeitung mit dem Spatel gründlich mit Eiswasser aus und trocknet es auf Thon. Das Filtrat bleibt noch 2 Stunden lang bei 0° stehen, damit nachträglich erfolgende Ausscheidungen gesammelt werden können. So wurden erhalten 258 Grm. Rohprodukt vom Schmelzp. 100°—105° und ausserdem 10 Grm. einer unreineren Partie vom Schmelzp. 95°—100°. Nach der Krystallisation aus Alkohol ergaben sich insgesammt 228 Grm. fast analysenreiner Formazylcarbonsäureäther statt der berechneten 284 Grm. Das Filtrat pflegt beim Ansäuern Spuren von Phenylazoacetessigsäure auszuscheiden.

Zum Nachweis der bei der Kupplung austretenden Essigsäure (s. obige Gleichung III) wurde der Versuch unter Anwendung von Diazoniumsulfat (statt Chlorid) wiederholt. Das Filtrat der Formazylverbindung gab — mit Schwefelsäure übersäuert — die erzeugte Essigsäure an einen Dampfstrom ab. Man alkalisirte das Condensat mit Soda, trieb nochmals Dampf durch, bis das Condensat farblos ablief, und setzte die Destillation nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure fort. Das letzte, zuvor neutralisirte Destillat wurde zur Trockne eingedampft und im Rückstand das Acetat an allen charakteristischen Reactionen (Kakodyl, Essigäther u. s. w.) nachgewiesen. Zum Ueberfluss stellte man noch das Silbersalz dar und analysirte es, nachdem es aus kochendem Wasser umkrystallisirt war.

0,2291 Grm. gaben 0,1486 Grm. Ag.

	Berechnet für CH_3COOAg:	Gefunden:
Ag	64,67	64,87 %.

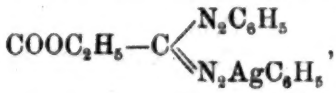
Formazylcarbonsäureäthyläther bildet, langsam auskrystallisirend, compacte granatrothe Prismen mit intensivem, stahlblauem Reflex; bei rascher Abkühlung (z. B. aus erkaltendem Alkohol oder Ligroïn) erhält man ihn in Form hell tombakbrauner, stark bronceglänzender Blättchen. Schmelzp. 114,5° bis 115°, bei raschem Erhitzen höher — bis 117°. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit rothvioletter, durch wenig Wasser in Roth, durch Eisenchlorid in schmutziges Blaugrün umschla-

gender Farbe auf. In den organischen Solventien — namentlich in der Hitze — leicht, am wenigsten leicht in Ligroïn löslich. Unlöslich in Wasser und Alkalien; letztere färben die alkoholische Lösung tief roth, indem sich (durch Wasser zerlegbare) Metallsalze bilden. Zum Umkrystallisiren des Aethers ist heisser Alkohol oder Benzol geeignet.

0,2012 Grm. gaben 0,4780 Grm. CO_2 und 0,1014 Grm. H_2O.
0,1900 Grm. gaben 0,4515 Grm. CO_2 und 0,0942 Grm. H_2O.
0,1464 Grm. gaben 25 Ccm. N bei 10° und 715 Mm. B.
0,1493 Grm. gaben 25,5 Ccm. N bei 11° und 718 Mm. B.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:	
C = 64,86	64,79	64,80 %
H = 5,40	5,60	5,51 „
N = 18,91	19,22	19,21 „.

Silbersalz des Formazylcarbonäthers,



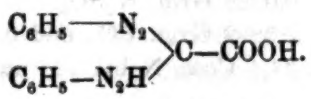
scheidet sich als dunkelbraunrother, voluminöser Niederschlag ab, wenn man zur alkoholischen, mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzten Lösung des Aethers tropfenweis ammoniakalisches Wasser hinzufügt. Man filtrirt möglichst rasch, wäscht mit Wasser, Alkohol und schliesslich mit wenig reinem Aether und trocknet im Dunkeln auf Thon.

Dunkel braunschwarzes Pulver mit grünem metallischem Reflex; in heissem Alkohol unter Silberabscheidung löslich und trocken erhitzt verpuffend.

0,2821 Grm. gaben 0,0758 Grm. Ag.
0,1877 Grm. gaben 23,2 Ccm. N bei 11° und 711 Mm. B.

Berechnet für $C_{16}H_{15}AgN_4O_2$:	Gefunden:
Ag = 26,80	26,88 %
N = 13,90	13,75 „.

Formazylcarbonsäure[1]),



Man löst Formazylcarbonäther (5 Grm.) in heissem Alkohol und erwärmt nach Zugabe 33 procent. Natronlauge (5 Ccm.)

[1]) Vgl. auch W. Wislicenus, Ber. 25, 3455.

so lange, bis eine Probe beim Mischen mit Wasser klar bleibt. Giesst man alsdann in einen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure, so fällt die freie Säure als voluminöser, scharlachrother, blau schimmernder Niederschlag aus.

Formazylcarbonsäure krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in kirschrothen, seideglänzenden Nädelchen mit blauem, metallischem Oberflächenglanz. Schmilzt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung langsam erhitzt bei 158,5°, rasch erhitzt höher — bis 164°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure wie der Aethyläther. Leicht löslich in heissem Alkohol, viel schwerer in kaltem; sehr leicht in Chloroform, Benzol, Aceton, schwer in kaltem Ligroïn, mässig leicht in kaltem Aether löslich.

0,2525 Grm. gaben 0,5814 Grm. CO_2 und 0,1036 Grm. H_2O.
0,1492 Grm. gaben 0,3445 Grm. CO_2 und 0,0617 Grm. H_2O.
0,1179 Grm. gaben 22,25 Ccm. N bei 11° und 710 Mm. B.
0,1234 Grm. gaben 23,17 Ccm. N bei 12° und 717,5 Mm. B.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_2$:	Gefunden:	
C = 62,68	62,80	62,98 %
H = 4,47	4,56	4,6 „
N = 20,89	20,99	21,02 „.

Formazylcarbonsaures Kalium,

$$\left(C\begin{matrix}\diagup N_2C_6H_5 \\ \diagdown N_2HC_6H_5\end{matrix}\right)-COOK.$$

Wenn man die Formazylcarbonsäure in mässig verdünnter, heisser Kalilauge oder Pottasche löst, so krystallisirt ein Theil des Salzes in Nädelchen aus; der Rest lässt sich fast vollständig mittelst Chlorkalium aussalzen. Krystallisirt aus erkaltendem Wasser oder aus Alkohol in rothbraunen, bronceglänzenden, blau schimmernden Blättchen oder Nädelchen. Schmilzt unter lebhafter Gasentwicklung bei 188°—189°.

0,3308 Grm. gaben 0,0928 Grm. K_2SO_4.
0,1945 Grm. gaben 0,3899 Grm. CO_2 und 0,0686 Grm. H_2O.
0,2103 Grm. gaben 34,4 Ccm. N bei 12° und 712 Mm. B.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_4O_2K$:	Gefunden:
C = 54,90	54,67 %
H = 3,59	3,91 „
K = 12,74	12,57 „
N = 18,30	18,18 „.

Formazylcarbonsaures Natrium,

$$\left(C\begin{matrix}\diagup N_2C_6H_5\\ \diagdown N_2HC_6H_5\end{matrix}\right)-COONa,$$

analog dem Vorigen herstellbar, bildet intensiv bronceglänzende, braunrothe Nädelchen mit violettem Reflex. Wird durch Chlornatrium fast vollständig ausgesalzen. In kaltem Wasser sehr schwer und selbst in heissem nicht eben leicht, ziemlich leicht in siedendem, viel weniger in kaltem Alkohol löslich. Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 200°—201°.

0,2328 Grm. gaben 0,0551 Grm. Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_4O_2Na$:	Gefunden:
Na = 7,93	7,66 %.

Formazylcarbonsaures Silber,

$$\left(C\begin{matrix}\diagup N_2C_6H_5\\ \diagdown N_2HC_6H_5\end{matrix}\right)-COOAg,$$

violettrother, krystallinischer, auch in heissem Wasser kaum löslicher Niederschlag. Getrocknet erscheint es grünbraun mit intensiv grünem Reflex. Verpufft beim Erhitzen.

0,1350 Grm. gaben 0,0514 Grm. AgCl.
0,2014 Grm. gaben 0,0578 Grm. Ag.
0,1261 Grm. gaben 0,2080 Grm. CO_2 und 0,0351 Grm. H_2O.
0,1234 Grm. gaben 16,25 Ccm. N bei 9° und 710 Mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_4AgO_2$:	Gefunden:	
C = 44,80	44,99	—
H = 2,93	3,09	—
Ag = 28,80	28,66	28,70 %
N = 14,93	14,78	—.

Ammonsalz. Büschelförmig angeordnete, grünlich braune, metallisch glänzende Nadeln, in Wasser — besonders heissem — leicht löslich.

Baryumsalz. Braunrothe, bronceglänzende Nädelchen von metallischem Oberflächenschimmer; erscheint in stark verdünnter Lösung erst nach einigen Augenblicken. In heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich.

Calciumsalz wie das vorige.

Zinksalz. Rothe krystallinische Flocken, bei starker

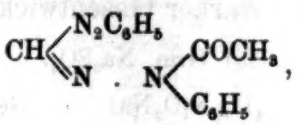
Verdünnung erst nach einigen Secunden ausfallend; in viel kochendem Wasser löslich.

Bleisalz ähnlich dem vorigen, aber noch schwerer löslich.

Kupfersalz. Braunrother Niederschlag.

Auf Zusatz von Quecksilberchlorid bleibt die Lösung des Kaliumsalzes klar, erscheint aber im durchfallenden Licht tief dunkelroth, im auffallenden grünbraun fluorescirend.

Acetylformazylwasserstoff,



entsteht aus Formazylcarbonsäure (3 Grm.) unter Abspaltung von Kohlendioxyd, wenn man dieselbe mit 15 Ccm. Eisessig und 30 Ccm. Essigsäureanhydrid[1]) bis zum Umschlag der rothen Farbe in Röthlichgelb erhitzt (etwa 15 Minuten). Die abgekühlte Lösung wird in eisdurchsetzte verdünnte Natronlauge gegeben und der gelbe, dabei ausfallende Niederschlag aus siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Derselbe Körper entsteht auch bei der Behandlung des Formazylwasserstoffs mit Eisessig und Acetanhydrid.

Orangegelbe, bronceglänzende, zwillingsartig durch einander gewachsene Nadeln. Schmelzp. 188° — 188,5°. Concentrirte Schwefelsäure löst kornblumenblau. Heisser Alkohol nimmt leicht, kalter ziemlich schwierig, Chloroform äusserst leicht, Benzol und Eisessig in der Hitze sehr leicht, in der Kälte viel schwerer auf. Aether löst mässig, Wasser fast gar nicht.

Die gelbe alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Alkalien (in Folge von Verseifung) dunkelroth.

0,1585 Grm. gaben 0,3949 Grm. CO_2 und 0,0802 Grm. H_2O.
0,1178 Grm. gaben 22,2 Ccm. N bei 14° und 715 Mm. B.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O$:	Gefunden:
C = 67,67	67,92 %
H = 5,26	5,62 „
N = 21,05	20,85 „.

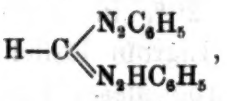
[1]) Vgl. Meyer, Mon. f. Ch. 1892, 346.

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

Phenol = 17,2436 Grm.

0,2459 Grm. gaben 0,41° Depression. M = 264. M ber. = 266.
0,5105 Grm. gaben 0,90° Depression. M = 250. M gef. = 257.

Formazylwasserstoff,



entsteht: 1. bei der Verseifung des Acetylformazylwasserstoffs,
2. beim Erhitzen der trocknen Formazylcarbonsäure,
3. beim Erhitzen der Formazylcarbonsäure mit Chinolin,
4. beim Erhitzen der Formazylcarbonsäure mit alkoholischem Kali,
5. bei der Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Formazylcarbonäther (s. unten).

Am empfehlenswerthesten ist folgendes Verfahren:

Man erhitzt Acetylformazylwasserstoff 5—6 Minuten lang mit 5procent. methylalkoholischem Kali unter Rückfluss auf dem Wasserbad und giesst dann die himbeerrothe Lösung in das dreifache Volumen Wasser; der Formazylwasserstoff fällt in scharlachrothen, blau schimmernden Flocken aus. Auf Zusatz weniger Tropfen Ligroïn zur heissen Benzollösung krystallisirt er in prächtigen Formen. Die folgenden Methoden sind blos von theoretischem Interesse:

Man erhitzt Formazylcarbonsäure im Oelbad auf 160° und lässt bei beginnender Kohlensäureentwicklung die Temperatur auf 130° sinken. Das zurückbleibende Harz kann durch kurzes Erhitzen mit einem Gemisch von Eisessig und seinem Anhydrid (s. oben) auf Acetylformazylwasserstoff verarbeitet werden, oder aber man entzieht ihm mit einem Dampfstrom Formazylwasserstoff selbst, welcher im Condensat mit Aether gesammelt und nach obiger Vorschrift umkrystallisirt wird.

Giesst man eine Lösung von Formazylcarbonsäure in alkoholischem Kali nach 10stündigem Kochen in das dreifache Volumen Wasser, so fällt ein harziger Niederschlag aus, aus welchem mittelst Dampfstrom reiner Formazylwasserstoff abgetrieben werden kann.

Wenn man Formazylcarbonsäure mit Chinolin bis zum Abblassen der rothen Farbe erhitzt und dann in verdünnte Schwefelsäure giesst, so scheidet sich Formazylwasserstoff aus, der durch Dampfdestillation rein erhalten wird.

Derselbe bildet ponceaurothe, blauschimmernde Nadeln vom Schmelzp. 119°—120°, in den organischen Solventien leicht, schwer nur in Ligroïn löslich. Heisses Wasser löst spärlich; die gelbe Farbe dieser Lösung schlägt auf Zusatz von Alkalien oder Mineralsäuren in Folge von Salzbildung in Roth um; durch dieselben Agentien wird die Farbe der alkoholischen Lösung zu intensivem Dunkelroth vertieft. Concentrirte Schwefelsäure löst mit grünblauer, durch wenig Wasser in Roth übergehender Farbe.

Formazylwasserstoff ist (langsam) mit Wasserdampf flüchtig.

0,1848 Grm. gaben 0,4726 Grm. CO_2 und 0,0906 Grm. H_2O.
0,1392 Grm. gaben 31,6 Ccm. N bei 14° und 715 Mm. B.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4$:	Gefunden:
C = 69,64	69,74 %
H = 5,35	5,45 „
N = 25,00	25,11 „.

Formazylwasserstoff-Silbernitrat,

$$\left(H-C\begin{matrix}\diagup N_2C_6H_5 \\ \diagdown N_2HC_6H_5\end{matrix} + AgNO_3\right).$$

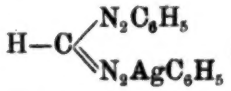
Mischt man die alkoholische Lösung von Formazylwasserstoff mit einer äquimolekularen wässrig-alkoholischen Silbernitratlösung, so krystallisirt ein im Sinne obiger Formel zusammengesetztes ziegelrothes Pulver nach einigen Augenblicken aus. Leicht löslich (unter Zersetzung und Spiegelbildung) in heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem.

0,1987 Grm. gaben 0,0547 Grm. Ag.
0,1631 Grm. gaben 0,0447 Grm. Ag.
0,1424 Grm. gaben 0,2084 Grm. CO_2 und 0,0408 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_4$, $AgNO_3$:	Gefunden:	
C = 39,59	39,91	—
H = 3,04	3,18	—
Ag = 27,41	27,54	27,40 %.

Beim Zutropfen ammoniakalischen Wassers zum Filtrat fällt ein röthlich schwarzer Niederschlag aus, welcher —

nachdem er mit Wasser, Alkohol, Aether gewaschen und auf Thon getrocknet ist — einen dem der Formel des Silberformazylwasserstoffs,



nahe kommenden Metallgehalt zeigt:

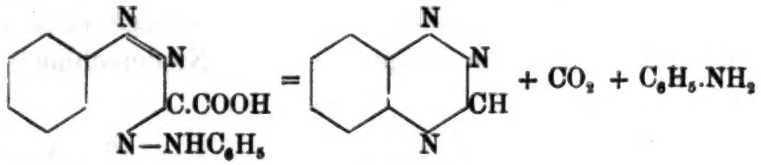
0,0562 Grm. gaben 0,0186 Grm. Ag.
0,2006 Grm. gaben 0,0682 Grm. Ag.
0,1100 Grm. gaben 0,0369 Grm. Ag.

Berechnet für $C_{13}H_{11}AgN_4$:	Gefunden:		
32,62	33,09	33,99	33,60 %.

Das Plus an Silber ist vielleicht auf die Neigung des Körpers zurückzuführen, sich in feuchtem Zustand bald unter Silberabscheidung zu zersetzen.

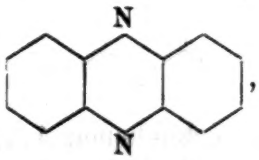
Die Einwirkung concentrirter Mineralsäuren auf Formazylcarbonäther

verläuft zum Theil im Sinne der Gleichung:

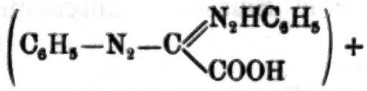


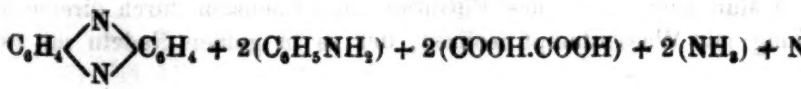
Formazylcarbonsäure α-Phentriazin.

Zugleich entsteht Phenazin,

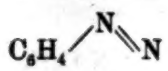


wohl in der Weise, dass Formazylcarbonsäure in Phenazin, Anilin, Ammoniak und Oxalsäure gespalten wird, welch' letztere wir thatsächlich unter den Reactionsprodukten nachweisen konnten:

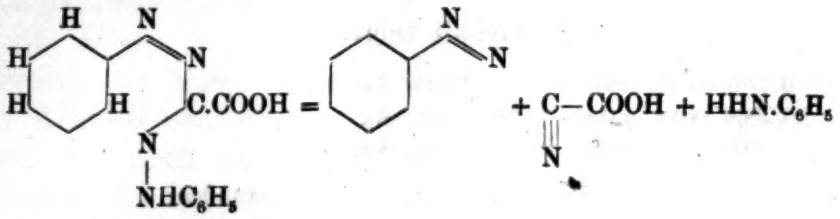




Dieser merkwürdige Vorgang mag darin bestehen, dass die Säure in Anilin, den Molekularrest



und Cyancarbonsäure zerfällt:

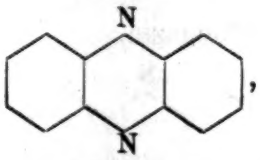


und dass das ($C_6H_4N_2$) sich unter Stickstoffverlust zum Phenazin polymerisirt, während die Cyancarbonsäure zu Oxalsäure verseift wird.

Nebenher tritt auch Formazylwasserstoff auf — als Decarboxylirungsprodukt der Formazylcarbonsäure.

Man erwärmt Formazylcarbonsäureäther (je 1 Grm.) mit concentrirter Salzsäure (je 10 Ccm.) auf dem Wasserbad, bis die violette Farbe in Dunkelgrün verwandelt ist, giesst in das gleiche Volumen Wasser, macht mit Natronlauge eben alkalisch und filtrirt den nun ausgeschiedenen Niederschlag[1]) von unreinem

Phenazin,



ab; den in der Lösung verbliebenen Antheil extrahirt man mit Benzol; der anilinhaltige Rückstand dieses Auszugs erstarrt, wenn er kurze Zeit mit angesäuertem Wasser in Berührung ist. Beide Portionen werden sublimirt.

Um das canariengelbe Sublimat analysenrein zu machen, wurde es in concentrirter Salzsäure aufgenommen und die

---

[1]) Man kann auch ohne Filtration alles Phenazin durch directe Behandlung mit Wasserdampf isoliren, der es in gelben Nadeln mit sich führt.

blutrothe Lösung, nachdem sie zuvor mit Wasser verdünnt war (dabei krystallisirt schon ein Theil des Phenazins in prächtigen Nadeln aus) mit Natron gefällt. Der Niederschlag wurde wieder sublimirt und diese Operation des Lösens, Fällens und Sublimirens wiederholt.

Durch Krystallisation aus Aceton erhält man lange, canariengelbe Nadeln vom constanten Schmelzp. 170°—171°.

0,1987 Grm. gaben 0,5801 Grm. CO_2 und 0,0828 Grm. H_2O.
0,2598 Grm. gaben 0,7610 Grm. CO_2 und 0,1104 Grm. H_2O.
0,2530 Grm. gaben 35,4 Ccm. N bei 16° und 716 Mm. B.
0,2180 Grm. gaben 30,8 Ccm. N bei 16° und 712 Mm. B.

Berechnet für $C_{12}H_8N_2$:	Gefunden:	
C = 80,00	79,62	79,89 %
H = 4,44	4,63	4,71 „
N = 15,55	15,36	15,41 „.

Der Körper zeigt alle charakteristischen Eigenschaften des Phenazins: er ist in organischen Solventien leicht, in kochendem Wasser ziemlich schwer, in kaltem äusserst schwer löslich. Concentrirte Mineralsäuren nehmen ihn mit blutrother Farbe auf und setzen ihn auf Wasserzusatz in gelben Nadeln ab — nur theilweis, da er in mässig verdünnten Säuren löslich ist. Zinnchlorür oder Zinkstaub erzeugen in diesen Lösungen eine tiefgrüne Fällung. Mit Dampf flüchtig; unzersetzt sublimirbar.

Silbernitrat scheidet aus der alkoholischen (oder wässrigen) Lösung einen canariengelben, krystallinischen Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_8N_2$, $2(AgNO_3)$ entspricht:[1])

0,2572 Grm. gaben 0,1054 Grm. Ag.
0,1824 Grm. gaben 0,1873 Grm. CO_2 und 0,0295 Grm. H_2O.
0,1854 Grm. gaben 18,5 Ccm. N bei 15° und 714 Mm. B.

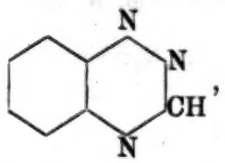
Berechnet für $C_{12}H_8N_2$, $Ag_2N_2O_6$:	Gefunden:
C = 27,69	28,05 %
H = 1,53	1,79 „
Ag = 41,53	41,00 „
N = 10,76	10,96 „.

[1]) Vgl. Claus, Ber. 8, 603.

Formazylwasserstoff.

Die nach Entfernung des Phenazins hinterbleibende Flüssigkeit giebt an einen hindurchgeleiteten Wasserdampfstrom eine hellrothe, zum Theil im Kühler haftende, zum Theil im gelben Condensat gelöste Substanz ab. Man sammelt alles mit Aether und krystallisirt den Rückstand des Extracts aus Benzol-Ligroïn um. Rothe, bei 119°—120° schmelzende Nadeln, identisch mit dem zuvor beschriebenen Formazylwasserstoff.

α-Phentriazin,



wurde zuerst aus der mit Benzol ausgeschüttelten Lösung bei mehrtägigem Stehen in unreinem Zustand als schwarze, krystallinische, fest an der Gefässwandung haftende Warzen erhalten, die schon bei mässiger Wärme ein aus langen, parallel angeordneten, hellgelben Nadeln bestehendes Sublimat gaben. Dieselbe Substanz ergab sich, als die durch Kochen des Formazylcarbonäthers mit Salzsäure erhaltene Lösung zum Syrup eingedampft und der durch Wasserzusatz abgeschiedene schwarze krystallinische Niederschlag trocken erhitzt wurde.

Ebenso gewannen wir die gelben Nadeln, als wir die alkalische Flüssigkeit, aus welcher zuvor Phenazin und Formazylwasserstoff entfernt war, zur Trockniss brachten und den Rückstand im Sublimationsapparat erhitzten.

Tiefgelbe, glänzende Nadeln von eigenthümlich süsslichem und zugleich chinolinartigem Geruch, leicht sublimirbar. Schmelzpunkt 74°—75°. In organischen Solventien sehr leicht und auch in Wasser — besonders heissem — leicht löslich; wird schon durch wenig Alkali ausgesalzen. In jeder Beziehung identisch mit Bischler's α-Phentriazin[1]), mit welchem unser Körper durch directen Vergleich identificirt wurde.

---

[1]) Ber. 22, 2806. Bischler giebt den Schmelzpunkt um 9° zu tief an. Ein von ihm freundlichst übersandtes Präparat schmolz, nachdem wir es durch Sublimation gereinigt hatten, genau wie das unsrige bei 74°—75°.

0,1648 Grm. gaben 0,3854 Grm. CO_2 und 0,0625 Grm. H_2O.
0,1599 Grm. gaben 46,6 Ccm. N bei 18° und 722 Mm. B.

Berechnet für $C_7H_5N_3$:	Gefunden:
C = 64,12	63,78 %
H = 3,81	4,35 „
N = 32,06	31,94 „.

Anilin und Ameisensäure wurden aus alkalischer bezw. schwefelsaurer Lösung mit Wasserdampf übergetrieben und in bekannter Weise identificirt. Die Oxalsäure wurde in Form des Calciumsalzes aus essigsaurer Lösung abgeschieden.

Wir stellten noch durch einen besonderen Versuch fest. dass auch beim Erwärmen von Formazylwasserstoff mit concentrirter Salzsäure Anilin und Phenazin entsteht; dass wir in diesem Fall das Phentriazin nicht nachzuweisen vermochten, ist wohl auf die Unzulänglichkeit des Versuchsmaassstabes zurückzuführen.

Einwirkung von ätzalkalischem Diazobenzol auf Benzolazoacetessigäther,

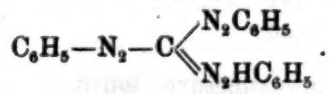
$$CH_3-CO-\underset{\underset{N_2HC_6H_6}{\|}}{C}-COOC_2H_5 + C_6H_5N_2OH = CH_3COOH + \underset{C_6H_5N_2 \quad N_2HC_6H_5}{C}-COOC_2H_5 .$$

Da der krystallisirte Aether nur schwierig von eiskalter verdünnter Lauge aufgenommen, von stärkerer aber leicht verseift wird, so thut man gut, ihn dadurch in Lösung zu bringen, dass man seine möglichst concentrirte Eisessiglösung in eine grosse Menge stark verdünnter und auf 0° abgekühlter Kalilauge giesst; ein ganz unbedeutender, dabei ausfallender Antheil ist durch Filtration zu entfernen. Die alkalische Flüssigkeit wird der Diazotatlösung unter Kühlung und Umrühren hinzugefügt. Das sich alsbald ausscheidende rothe Harz wird herausgenommen, gründlich mit Eiswasser durchgearbeitet, getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das beim Erkalten sich Ausscheidende ist reiner Formazylcarbonsäureäther.

Die Diazotatlösung bereitet man durch Einrühren von Diazoniumchlorid in stark gekühlte 10 procent. Lauge, welche an Aetzkali das dreifache Gewicht des zur Diazotirung benutzten Anilins enthält.

Einwirkung von ätzalkalischem Diazobenzol auf Formazylcarbonsäure.

Phenylazoformazyl,



Die Lösung von 4 Grm. Formazylcarbonsäure in verdünnter Kalilauge wird in eine aus 1,36 Grm. Anilin bereitete, gut gekühlte Diazotatlösung unter Umrühren hinzugegeben. Die sich sofort stark röthende Flüssigkeit scheidet nach kurzem Stehen einen dunkelrothen Niederschlag ab (3 Grm.), welcher aus viel siedendem Alkohol umkrystallisirt, schwarzrothe, atlasglänzende, bei 162° schmelzende Blättchen bildet; öfters erhält man ihn auch in diamantglänzenden, dunkelrubinrothen Nadeln. Identisch mit dem früher von Bamberger[1]) beschriebenen Phenylazoformazyl.

0,1284 Grm. gaben 29,3 Ccm. N bei 13° und 725 Mm. B.

Berechnet für $C_{19}H_{16}N_6$:	Gefunden:
N = 25,60	25,71 %.

Dasselbe entsteht auch, wenn man eine alkalische Lösung von Acetessigsäure in einen grossen Ueberschuss (3 Mol.) stark ätzalkalischen Diazobenzols eintropft.

---

[1]) Ber. 24, 3264. Vgl. auch die einschlägigen Arbeiten von v. Pechmann, das. 24, 3259; 25, 3175 und W. Wislicenus, das. 25, 3458; vgl. auch die frühere Abhandlung von Bamberger u. Müller, dies. Journ. [2] 64, 199.

Ueber Formazylphenylketon;[1])

von

Eugen Bamberger und **Hugo Witter.**

Dieser Körper entsteht bei der Wechselwirkung zwischen Benzoylaceton und alkalischer Diazobenzollösung zugleich mit dem von Claisen und Beyer[2]) entdeckten „Phenylazobenzoylaceton“:

I.

$$C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_6H_5N_2OH \longrightarrow C_6H_5CO{-}\underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\|}}{C}{-}CO.CH_3 + H_2O.$$

II.

$$C_6H_5.CO{-}\underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\|}}{C}{-}COCH_3 + C_6H_5N_2OH$$

$$\longrightarrow C_6H_5.CO{-}\underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\|}}{C}{-}N_2.C_6H_5 + CH_3COOH$$

Dass die zweite Gleichung für sich realisirbar ist, stellten wir fest, indem wir das „Phenylazobenzoylaceton“ durch Diazotat in Formazylphenylketon und Essigsäure umwandelten.

Ob man auf ein Molekül Benzoylaceton ein oder zwei Moleküle Diazobenzol wirken lässt — in jedem Fall entsteht, wofern man in ätzalkalischer Lösung arbeitet, ein Gemisch der Formazylverbindung mit geringeren Mengen des Claisen-Beyer'schen Körpers.

Formazylphenylketon bildet sich ferner in geringer Menge bei der Einwirkung von Diazoniumacetat auf Benzoylessigsäure neben dem dabei als Hauptprodukt auftretenden Benzoylformaldehydrazon (Phenylglyoxaldehydrazon):

I.

$$C_6H_5.CO.CH_2.COOH + C_6H_5N_2OH \longrightarrow C_6H_5.CO.\underset{\underset{N_2HC_6H_5}{\|}}{CH} + CO_2 + H_2O.$$

[1]) Kurze Notiz, Ber. 26, 2786; s. auch das. 25, 3550.

[2]) Das. 21, 1705.

II.

$$C_6H_5.CO.CH + C_6H_5N_2OH \longrightarrow C_6H_5.CO.C{-}N_2C_6H_5 + H_2O$$
$$\quad\quad\quad

im Filtrat verbleibt. Dasselbe erscheint, je nach Umständen, in gelben bis lederbraunen, bei 99° schmelzenden Nadeln von blauem Oberflächenschimmer und ist ziemlich leicht in Aetzlaugen löslich.

0,2359 Grm. gaben 22,6 Ccm. N bei 11° und 704 Mm. B.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N = 10,52	10,55 %.

Bei Verwendung grösserer Mengen Alkali's[1]) bleibt dieser Körper im alkalischen Filtrat, aus welchem er sich auf Säurezusatz in gelben Krystallflocken ausscheidet; im gleichen Filtrat finden sich ferner Essigsäure (als Kokodyloxyd, Essigester und Ferriacetat nachgewiesen) und das durch Zersetzung des Benzoylacetons erzeugte Acetophenon.

16,2 Grm. Benzoylaceton ergaben 8 Grm. Formazylphenylketon und 4 Grm. „Phenylazobenzoylaceton".

Als der Versuch in gleichartiger Weise, aber unter Verwendung von 2 Mol. Diazotat wiederholt wurde, erwies sich die Fällung wiederum als Gemisch von Formazylphenylketon und dem Claisen-Beyer'schen Körper; das Mehr an Diazotat ist nicht einmal empfehlenswerth, da es reichlichere Harzbildung bewirkt und in Folge dessen die Reinigung der Formazylverbindung erschwert. Im alkalischen Filtrat schieden sich nach etwa 24 Stunden geringe Mengen einer Substanz ab, welche — nach der Farbe zu urtheilen, mit welcher sie sich in concentrirter Schwefelsäure löst — vermuthlich Phenylazoformazyl enthält, dessen Entstehung durch Einwirkung von Diazotat auf Formazylphenylketon von vornherein ziemlich wahrscheinlich ist:

$$C_6H_5.CO-C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ \diagdown\\ \diagup\\ N_2HC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5.N_2OH =$$

$$C_6H_5.COOH + C_6H_5N_2-C\begin{matrix}N_2C_6H_5\\ \diagdown\\ \diagup\\ N_2HC_6H_5\end{matrix}.$$

[1]) 16,2 Grm. Benzoylaceton in 30 Grm. KHO + 300 Grm. Wasser. 9,3 Grm. diazotirtes Anilin + 50 Grm. KHO + 500 Grm. Wasser.

Darstellung von Formazylphenylketon aus „Phenylazobenzoylaceton“ und Diazobenzol.

Eine aus 0,46 Grm. Anilin hergestellte Diazoniumlösung wurde in eine aus 2,5 Grm. Aetzkali bereitete Lauge eingerührt und dann bei 0° der alkoholischen Lösung des Claisen-Beyer'schen „Phenylazobenzoylacetons“ (1,33 Grm.) hinzugefügt. Als die sich sofort roth färbende Flüssigkeit nach 10 Minuten in Eiswasser gegossen wurde, schieden sich rothe Flocken ab, welche nach wiederholter Krystallisation aus kochendem Alkohol rubinfarbige, verfilzte, constant bei 141° bis 142° schmelzende Nadeln bildeten, also reines Formazylphenylketon darstellten. Der Umsatz war unvollständig, denn den alkoholischen Mutterlaugen der Formazylverbindung liess sich unverändertes „Phenylazobenzoylaceton“ entnehmen.

Die bei dem Process erzeugte Essigsäure wurde als Kakodyloxyd u. s. w. scharf nachgewiesen.

Darstellung von Formazylphenylketon aus Benzoylessigsäure und Diazobenzol.

Giesst man die durch 24stündiges Stehenlassen von 5,4 Grm. Benzoylessigester mit 2 Grm. Kali und 40 Grm. Wasser bereitete Lösung von benzoylessigsaurem Salz in die ätzalkalische[1]) Lösung von $2^1/_2$ Mol. Kaliumdiazotat bei 0° unter fleissigem Umrühren ein, so scheidet sich aus der sogleich roth werdenden Flüssigkeit alsbald ein harzfreier, flockiger Niederschlag ab, welcher nur einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht, um analysenreines Formazylphenylketon (3,6 Grm.) darzustellen.

Dasselbe entsteht aus primär erzeugtem Benzoylformaldehydrazon, indem dasselbe weiterer Einwirkung des Diazotats unterliegt. Man kann diesen Zwischenkörper[2]) leicht isoliren, indem man die Combination der Benzoylessigsäure mit dem Diazobenzol (von welchem in diesem Fall natürlich ein Molekül ausreicht) in essigsaurer Lösung vornimmt.

---

[1]) Das Kali wurde in 10 procent. Lösung verwendet; seine Menge betrug das Vierfache des Anilins.

[2]) Ueber denselben ist Ber. 34, 2009 (1901) Ausführlicheres berichtet worden; s. darüber O. Schmidt, Inaug.-Dissert. Zürich-Cöln 1898.

Die Ueberführung des Benzoylformaldehydrazons in Formazylphenylketon,

$$C_6H_5CO-CH + C_6H_5N_2OH \longrightarrow C_6H_5CO-C-N_2C_6H_5 + H_2O$$
$$\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad N_2HC_6H_5 \qquad\qquad\qquad N_2HC_6H_5 \quad ,$$

gelingt leicht, wenn man die alkoholische Lösung des Hydrazons (6,5 Grm.) einer stark gekühlten Diazotatlösung hinzufügt, die aus Diazobenzolchlorid (mittelst 2,7 Grm. Anilin hergestellt) und 11 Grm. in wenig Wasser befindlichem Natriumcarbonat bereitet worden ist. Die sich zunächst gelb, dann roth färbende Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Eiswasser rothe Flocken ab, welche sich durch Krystallisation aus kochendem Alkohol in reines Formazylphenylketon verwandeln lassen.

Der Formazylkörper entsteht auch, aber in schwerer zu reinigendem Zustand, wenn die mit der nöthigen Menge Diazobenzolchlorid versetzte, alkoholische Lösung des Benzoylformaldehydrazons (10,7 Grm.) in die eisgekühlte Lösung von 20 Grm. Aetzkali in 250 Grm. Wasser eingetragen wird.

Formazylphenylketon,

$$C_6H_5CO-C\begin{matrix} N_2C_6H_5 \\ \| \\ N_2HC_6H_5 \end{matrix} ,$$

und seine Salze.

Das Keton — dem Formazylmethylketon sehr ähnlich — bildet stark verfilzte, metallisch schimmernde, rubinrothe Nadeln vom Schmelzp. 141°—142°, in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und kochendem Alkohol leicht und schwer in kaltem Alkohol löslich. Concentrirte Mineralsäuren nehmen es unter Salzbildung mit prächtig rothvioletter Farbe auf. Zum Zweck der Analyse wurde die Substanz mit viel Kupferoxyd gemischt, da sie leicht verpufft.

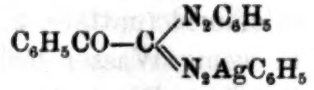
I. 0,1373 Grm. gaben 0,3708 Grm. CO_2 und 0,0627 Grm. H_2O.
II. 0,0887 Grm. gaben 0,239 Grm. CO_2 und 0,0413 Grm. H_2O.
III. 0,2284 Grm. gaben 35 Ccm. N bei 7° und 709 Mm. B.
IV. 0,1910 Grm. gaben 29,6 Ccm. N bei 9° und 707 Mm. B.

Berechnet für $C_{30}H_{16}N_4O$:	Gefunden:	
C = 73,17	73,65	73,48 %
H = 4,88	5,07	5,17 „
N = 17,07	17,31	17,35 „ .

Molekulargewichtsbestimmung
(kryoskopisch in Eisessig).

0,2630 Grm. in 24,75 Eisessig. Depression 0,13°.
Mol.-Gew. Berechnet = 328. Gefunden = 319.

Silbersalz des Formazylphenylketons,

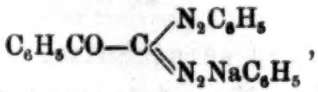


Chocoladenbrauner Niederschlag, beim Hinzufügen von wenigen Tropfen verdünnten Ammoniaks zur alkoholischen mit Silbernitrat versetzten Lösung des Farbstoffs entstehend. Explodirt beim Erhitzen, daher die Metallbestimmung nach dem Erhitzen des Salzes mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr ausgeführt wurde.[1]) Leicht in Ammoniak löslich.

I. 0,1685 Grm. gaben 19,6 Ccm. N bei 16° und 717 Mm. B.
II. 0,1815 Grm. gaben 0,061 Grm. AgCl.

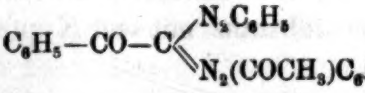
Berechnet für $C_{20}H_{15}AgN_4O$:	Gefunden:
N = 12,87	12,99 %
Ag = 24,83	25,29 „.

Natriumsalz des Formazylphenylketons,



entsteht bei Zusatz von Aether zur Lösung des Farbstoffs in der berechneten Menge alkoholischen Natrons als gelbbrauner, voluminöser, leicht zersetzlicher Niederschlag.

Acetylformazylphenylketon,



konnte nur dadurch erhalten werden, dass 0,3 Grm. Formazylphenylketon mit etwa 0,05 Grm. Chlorzink und 5—6 Ccm. Essigsäureanhydrid bis zum Farbenumschlag in Braun im kochenden Wasserbad (ungefähr 1 Minute lang) erhitzt wurden.

---

[1]) Bei directem Verglühen der Substanz wurden nur 23,63 % bezw. 23,23 % Ag erhalten.

Man goss sofort auf Eiswasser, filtrirte den dadurch erzeugten röthlich gelben, harzfreien Niederschlag nach der Zersetzung überschüssigen Säureanhydrids ab, wusch ihn mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser und trocknete ihn auf Thon. Aus 2,4 Grm. Farbstoff entstanden 3,2 Grm. dieses Rohprodukts. Man kochte es mit Ligroïn aus und krystallisirte das Zurückbleibende aus Alkohol um. So erhielt man hell orangegelbe, glänzende, bei 154° schmelzende Nadeln, in Chloroform und Benzol leicht, in heissem Alkohol ziemlich, in kaltem Alkohol, Ligroïn und Aether schwer löslich. Concentrirte Mineralsäuren nehmen die Substanz mit rothvioletter Farbe auf. Die gelbe alkoholische Lösung wird auf Alkalizusatz in Folge von Verseifung tief roth.

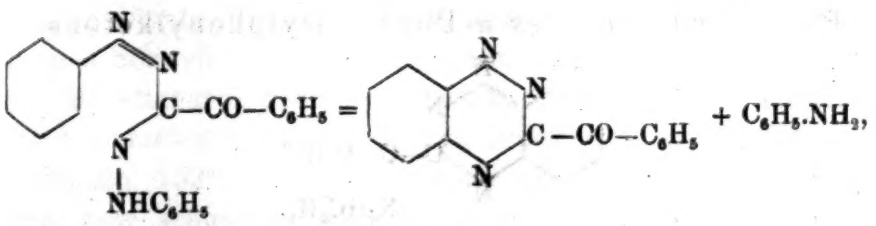
I. 0,1303 Grm. gaben 0,3393 Grm. CO_2 und 0,0667 Grm. H_2O
II. 0,1689 Grm. gaben 0,4398 Grm. CO_2 und 0,0842 Grm. H_2O.
III. 0,1480 Grm. gaben 20,4 Ccm. N bei 14° und 716 Mm. B.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O_2$:	Gefunden:	
C = 71,30	71,02	71,02 %
H = 4,87	5,68	5,54 „
N = 15,13	—	15,22 „.

Dass die Acetylgruppe mit dem Stickstoffatom verbunden ist, zeigte sich, als die mit etwas Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung des Acetylproduktes mit Zinkstaub erwärmt wurde. Nachdem der Alkohol aus der nach beendeter Reduction nahezu neutralisirten Lösung verdunstet war, entzog Aether dem Rückstand einen Körper, welcher sich — einige Male aus kochendem Wasser unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt — als Acetanilid erwies.

Die

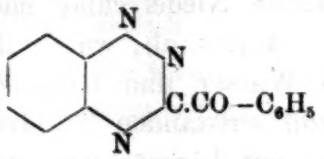
Einwirkung von Mineralsäuren auf Formazylphenylketon,



$+ C_6H_5.NH_2$,

führt zur Bildung von Anilin und

α-Phentriazylphenylketon,



Man erhitzt 0,3—0,5 Grm. Formazylphenylketon (bei Anwendung grösserer Mengen tritt leicht Harzbildung ein) im kochenden Wasserbad mit 15 Ccm. bezw. 25 Ccm. Schwefelsäure (1 Gew.-Th. conc. Säure + 1 Gew.-Th. Wasser), bis die rothviolette Farbe eben in Braun umgeschlagen ist — nicht länger. Nach dem Erkalten auf Eis gegossen, scheidet die Lösung gelbe oder auch hellbräunliche kleine Nadeln ab; dem Filtrat lassen sich weitere (geringe) Substanzmengen durch Ausschütteln mit Chloroform entziehen. 3 Grm. Farbstoff ergeben 1,5 Grm. ziemlich reine Krystalle. Man reinigt das Rohprodukt, indem man es aus concentrirt salzsaurer Lösung mit Wasser fällt und dann aus Ligroïn, Alkohol und Wasser umkrystallisirt.

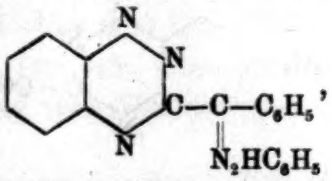
Goldgelbe, seideglänzende Nadelbüschel vom Schmelzp. 114°. In concentrirten Mineralsäuren löslich und auf Wasserzusatz wieder ausfallend. Aether, Chloroform und heisser Alkohol lösen leicht, Wasser mässig und Ligroïn schwer.

I. 0,0861 Grm. gaben 0,2245 Grm. CO_2 und 0,032 Grm. H_2O.
II. 0,1199 Grm. gaben 20 Ccm. N bei 10° und 693 Mm. B.

Berechnet für $C_{14}H_9N_3O$:	Gefunden:
C = 71,49	71,11 %
H = 3,83	4.13 „
N = 17,87	18,20 „.

In dem sauren Filtrat, aus welchem das Phentriazylphenylketon abfiltrirt ist, befindet sich das gleichzeitig erzeugte Anilin. Es wurde durch Dampfdestillation gereinigt und theils als solches, theils als Acetanilid identificirt.

Phenylhydrazon des α-Phentriazylphenylketons,



scheidet sich beim Kochen äquimolekularer alkoholischer Lö-

sungen des eben beschriebenen Körpers und des Phenylhydrazins aus.

Kleine, wohlausgebildete, braunrothe Nadeln von violettem Oberflächenschimmer, welche rasch erhitzt bei 185°, langsam erhitzt schon einige Grade früher schmelzen. Zerrieben bilden sie ein bordeaurothes Pulver.

Benzol, Essigäther, Chloroform und heisser Aether lösen leicht, warmer Alkohol und Eisessig ziemlich leicht. Alkohol eignet sich zum Umkrystallisiren.

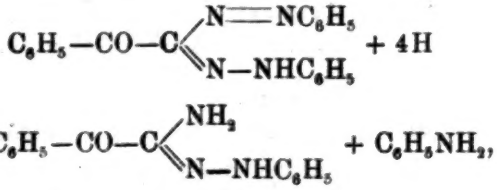
0,0527 Grm. gaben 10 Ccm. N bei 8° und 719 Mm. B.

Berechnet für $C_{20}H_{15}N_5$:	Gefunden:
N = 21,54	21,64 %.

Die

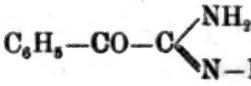
Einwirkung von Schwefelammonium auf Formazylphenylketon,

im Sinne einer „normalen Azospaltung" verlaufend:



ergiebt ein Gemisch von Anilin und

Benzoylamidrazon,



Man leitet so lange Schwefelwasserstoff in die Suspension des Farbstoffs in alkoholischem Ammoniak, bis Farbenumschlag in Braun erfolgt ist. Dann engt man die Lösung auf dem Wasserbad stark ein, filtrirt von ausgeschiedenem Schwefel, fügt verdünnte Salzsäure hinzu, filtrirt von neuerdings auftretendem Schwefel und fällt das Benzoylamidrazon mit Soda aus.

Rosettenartig gruppirte, seideglänzende, goldgelbe Blättchen (aus verdunstender Lösung) oder zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmelzp. 152°; in kaltem Wasser äusserst wenig, in kochendem sehr schwierig, ganz leicht in den üblichen Solventien (Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform) löslich; kochendes

Ligroïn nimmt es reichlich auf und setzt es beim Erkalten grösstentheils in wolligen Nädelchen wieder ab. Verdünnte Mineralsäuren lösen die Base ziemlich leicht, durch Alkalien wird sie in gelben Krystallflocken wieder gefällt.

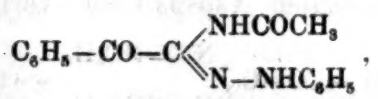
Sie bräunt sich bei längerem Liegen an der Luft und zeigt Bülow's Reaction.

4 Grm. Formazylphenylketon ergaben 2,5 Grm. reines Benzoylamidrazon.

I. 0,1422 Grm. gaben 0,3625 Grm. CO_2 und 0,007 Grm. H_2O.
II. 0,1517 Grm. gaben 25 Ccm. N bei 18° und 714 Mm. B.
III. 0,184 Grm. gaben 30,2 Ccm. N bei 19° und 714 Mm. B.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$:	Gefunden:	
C = 70,29	69,52 [1])	—
H = 5,44	5,47	—
N = 17,56	17,72	17,70 %.

Acetylbenzoylamidrazon,



schied sich nach etwa 2 Stunden in Form hell schwefelgelber, leichter Nadeln aus, als 3 Grm. Benzoylamidrazon in 50 Ccm. lauwarmem Essigsäureanhydrid aufgenommen und dann bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wurden. Die Krystalle (1,5 Grm.) wurden aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn umgelöst.

Der Schmelzpunkt liegt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens innerhalb der Grenzen 143°—156°. Aceton und Benzol lösen leicht, Ligroïn schwer, Alkohol in der Kälte ziemlich schwierig, kochend leichter; Aether in jedem Fall ziemlich schwer. Verdünnte Mineralsäuren nehmen die (selbst fein gepulverte) Substanz nicht auf.

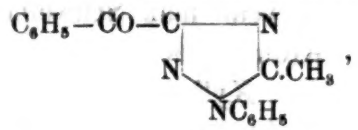
I. 0,0735 Grm. gaben 0,1828 Grm. CO_2 und 0,0425 Grm. H_2O.
II. 0,0878 Grm. gaben 12,1 Ccm. N bei 13° und 719 Mm. B.

[1]) Das geringe Deficit bei der C-Bestimmung ist der Schwerverbrennlichkeit der Substanz zuzuschreiben; auch bei Anwendung von Kaliumbichromat konnte kein höherer Procentgehalt an Kohlenstoff gefunden werden. Die Neigung des Körpers, bei der Verbrennung zu verpuffen und schwerverbrennliche Kohle abzuscheiden, ist sehr hinderlich.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:
C = 68,33	67,83 %
H = 5,34	6,42 „ [1])
N = 14,95	15,35 „.

Der Körper löst sich eosinfarben in concentrirter Schwefelsäure und giebt Bülow's Reaction.

Phenylmethylbenzoyltriazol,



bildete sich äusserst leicht durch Anhydrisirung des acetylirten Benzoylamidrazons. Diese Base selbst geht daher leicht in das Triazolsystem über, wenn man sie andauernd mit grösseren Mengen Essigsäureanhydrid in Berührung lässt oder mit letzterem einige Zeit kocht. Wir stellten Phenylmethylbenzoyltriazol dar, indem wir die eben beschriebene Acetylverbindung (0,7 Grm.) mit Acetanhydrid (20 Ccm.) 6 Stunden lang auf kochendem Wasserbad erwärmten. Die Lösung wurde wiederholt unter Wasserzusatz eingedampft und der Trockenrückstand mit schwach erhitzter, verdünnter Salzsäure aufgenommen; auf Zusatz von Natronlauge zu der eventuell vorher filtrirten Flüssigkeit fiel das Triazol in weissen Flocken aus; der im Filtrat verbleibende Antheil wird mit Aether gesammelt.

Seideglänzende, farblose, bei 55,5° schmelzende Nadeln — besonders schön aus verdunstendem Benzol oder Ligroïn; Eisessig, Aether, Benzol und Toluol lösen leicht, Wasser und Ligroïn schwer. In der Regel scheidet sich die Base als Oel aus, das aber bald, besonders rasch beim Reiben, zu wawellitartigen Nadelgruppen erstarrt. Farblos löslich in concentrirter Schwefelsäure. Phenylhydrazin fällt aus der Lösung in verdünnter Essigsäure ein Hydrazon aus.

0,1544 Grm. gaben 22,3 Ccm. N bei 12° und 719 Mm. B.

Berechnet für $C_{16}H_{13}N_3O$:	Gefunden:
N = 15,97	16,25 %.

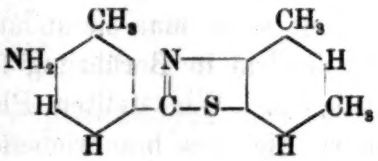
[1]) Der hohe Gehalt an H rührt von der Feuchtigkeit des benutzten Kupferoxyds her, wie man bei der Analyse beobachten konnte.

Ueber einige Isomere der Ericabase;

von

G. Schultz und M. Tichomiroff.

Bei Untersuchungen über Thiazolbasen hat der Eine von uns[1]) gefunden, dass, wenn man Schwefel und m-Xylidin im Verhältniss von 4 Atomen Schwefel auf zwei, oder besser etwas mehr als 2 Mol. Xylidin im Oelbade auf 185°—195° erhitzt, als Hauptprodukt eine Base entsteht, welche das Dehydrothio-m-xylidin von der Formel:

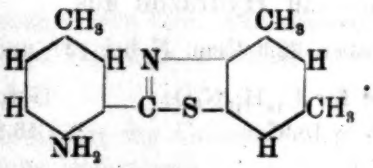


ist.

Diese Base hat dadurch technische Bedeutung erlangt, dass sie durch Diazotirung und Combination mit α-Naphtol-ε-disulfosäure einen als „Erica" in den Handel gekommenen Farbstoff giebt, der durch die Fähigkeit, Baumwolle im Glaubersalzbade direct und relativ echt in schönen Rosatönen anzufärben, Werth hat.

Neben dem Dehydrothio-m-xylidin entsteht unter den angegebenen Bedingungen noch eine zweite isomere Base, die sich von der Ericabase durch die Stellung der Amidogruppe unterscheidet.

Diese zweite Base, Iso-Dehydrothioxylidin genannt, hat nach unveröffentlichten Untersuchungen von R. Anschütz die Constitution:[2])



[1]) Ber. 22 (1889), 582.

[2]) Vgl. die Chemie des Steinkohlentheers von G. Schultz. 3. Aufl. I. Bd., S. 300.

Da die aus Iso-Dehydrothioxylidin entstehenden Azofarbstoffe Baumwolle direct nicht färben und die Anwendung der Isobase für Wollfarbstoffe nur eine beschränkte ist, so hat sie bis jetzt nur geringen technischen Werth. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob es möglich sein würde, die Isobase in die Ericabase bezw. technisch brauchbare Isomere derselben überzuführen.

Das Iso-Dehydrothioxylidin wird nach wiederholtem Auskochen mit Salzsäure, Ueberführen des salzsauren Salzes mit Natronlauge in die Base und Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzp. 121° erhalten. Die Base ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel. Concentrirte Salzsäure nimmt sie ziemlich schwer mit rothgelber Farbe unter Bildung von salzsaurem Salz auf, das bei Verdünnung der Lösung mit Wasser theilweise unter Ausscheidung der Base dissociirt. Mit Essigsäureanhydrid bildet sie eine Acetylverbindung, welche aus Alkohol, oder besser aus Benzol in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 198° krystallisirt.

Um von der Isobase zur Ericabase, resp. zu Isomeren derselben zu gelangen, haben wir zwei Versuchsreihen angestellt.

Die erste derselben umfasst die folgenden Reactionen:

1. Diazotirung des Iso-Dehydrothioxylidins,
2. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff,
3. Nitrirung der amidfreien Thiobase und
4. Reduction der Mononitroverbindung zur Amidoverbindung.

Die zweite Versuchsreihe war die folgende:

1. Nitrirung des Iso-Dehydrothioxylidins,
2. Diazotirung des Mononitro-Isodehydrothioxylidins,
3. Ersatz der N_2-Gruppe durch Wasserstoff und
4. Reduction der Nitrogruppe zur Amidogruppe.

Erste Versuchsreihe.

1. Diazotirung des Iso-Dehydrothioxylidins.

Zu 100 Grm. der feinverriebenen Base[1]) wurde verdünnte Salzsäure im Ueberschusse zugegeben, und der hierbei erhaltenen Suspension unter fortwährendem Umrühren eine Lösung von 30 Grm. Natriumnitrit tropfenweise zugesetzt. Die Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur (15°—18°). Die Menge des abfiltrirten und an der Luft getrockneten Diazoniumchlorids betrug etwa 105—110 Grm. Die Verbindung ist schwer löslich in Salzsäure und Wasser; in Alkohol gelöst und durch Zusatz von Aether wieder ausgeschieden, stellt sie braunrothe Nadeln dar, die in der Flamme ruhig verbrennen und bei 80°—90° unter Zersetzung schmelzen.

2. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff.

Derselbe wird am vortheilhaftesten und bequemsten durch Verkochen des Diazoniumchlorids mit absolutem Alkohol bewerkstelligt. 20 Grm. des Diazoniumchlorids wurden mit $^1/_4$ Liter absolutem Alkohol bis zum Verschwinden des Aldehydgeruchs gekocht und der überschüssige Alkohol darauf abdestillirt. Das Reactionsprodukt scheidet sich als braun gefärbtes Oel aus, das nach 15—20 stündigem Stehen zu warzenförmigen Krystallen erstarrt und durch Destillation und Umkrystallisiren aus Methylalkohol in Form von feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 74,5° erhalten wird. Ausbeute 7—9 Grm. Das frisch destillirte Produkt hat einen eigenthümlichen, an verbrannten Gummi erinnernden Geruch. In Wasser ist es unlöslich; leicht löslich dagegen in Alkohol, Benzol, Ligroïn und Aether. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2139 Grm. Subst. gaben 0,5946 Grm. CO_2 u. 0,1179 Grm. H_2O.

II. 0,1809 Grm. Substanz gaben 10 Ccm. N bei 25° und 709 Mm. Barometerstand.

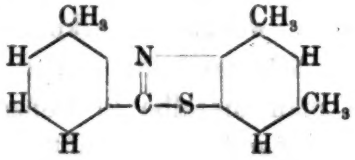
III. 0,1236 Grm. Substanz gaben 0,1114 Grm. SO_4Ba.

---

[1]) Das Rohmaterial verdanken wir der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel.

Berechnet für $C_{16}H_{15}NS$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 75,88	75,81	—	—
H = 5,94	6,12	—	—
N = 5.53	—	5,75	—
S = 12,65	—	—	12,46 %.

Es liegt also das erwartete m-Methylbenzenyl-p-amido-m-thioxylenol der Constitution:



vor.

3. Nitrirung des Thiokörpers vom Schmelzp. 74,5°.

15 Grm. des Thiokörpers vom Schmelzp. 74,5° wurden in überschüssiger concentrirter Salpetersäure gelöst und bis nahe zum Kochen erhitzt. Die neugebildeten Nitroverbindungen, die beim Verdünnen der Reactionsflüssigkeit mit Wasser in Form eines rothgelben Oeles sich ausscheiden, erstarren nach einigem Stehen zu einem festen Körper. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol gelang es, zwei Mononitroprodukte zu isoliren, von denen das eine bei 152° und das zweite bei 146° schmilzt.

a) Mononitroprodukt vom Schmelzp. 152°.

Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt diese Verbindung gelblichweisse, feine Nadeln oder verzweigte Stäbchen dar. Die Verbindung löst sich schwer in kochendem Alkohol und ist in der Kälte in diesem Lösungsmittel fast unlöslich. Sie hat basische Eigenschaften und löst sich in concentrirten Säuren auf. Ausbeute 13 Grm. Die Analyse dieses Mononitromethylbenzenylamidothioxylenols ergab folgende Resultate:

I. 0,2350 Grm. Subst. gaben 0,5520 Grm. CO_2 u. 0,1045 Grm. H_2O.

II. 0,1961 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. N bei 25° und 716 Mm. Barometerstand.

III. 0,1969 Grm. Substanz gaben 0,1510 Grm. Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{16}H_{14}NS(NO_2)$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 64,42	64,42	—	—
H = 4,70	4,94	—	—
N = 9,40	—	9,59	—
S = 10,74	—	—	10,51 %

b) Mononitroprodukt vom Schmelzp. 146°.

Dasselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, derbe goldgelbe, flache Nadeln, welche in Alkohol viel leichter löslich sind, als das erste Nitroprodukt. Ganz rein erhält man die Verbindung, wenn man dieselbe in Benzol auflöst und diese Lösung mit leicht siedendem Petroläther (30°—50°) bis zur Trübung versetzt. Die Ausbeute betrug ca. 1 Grm. Die Verbindung hat schwach basische Eigenschaften und wird aus Lösungen in concentrirten Säuren unter Dissociation der Salze ausgeschieden. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2730 Grm. Subst. gaben 0,6457 Grm. CO_2 u. 0,1268 Grm. H_2O.

II. a) 0,2156 Grm. Subst. gaben 19,1 Ccm. N bei 22° und 718 Mm. Barometerstand.

b) 0,2304 Grm. Subst. gaben 21 Ccm. N bei 24° und 721 Mm. Barometerstand.

III. 0,2859 Grm. Substanz gaben 0,2196 Grm. SO_4Ba.

Berechnet für $C_{16}H_{14}NS(NO_2)$:	Gefunden: I.	II.		III.
C = 64,42	64,50	—	—	—
H = 4,70	5,12	—	—	—
N = 9,40	—	9,52	9,70	—
S = 10,74	—	—	—	10,55 %

4. Reduction der Mononitroverbindung vom Schmelzpunkt 152°.

Dieselbe geschah in der üblichen Weise mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure. 15 Grm. Nitroverbindung wurden in der nöthigen Menge Säure gelöst und, da sich alsbald das salzsaure Salz der Nitrobase in gelblichweissen Flocken ausscheidet, in die Suspension dieses Salzes die erforderliche Menge Zinnchlorür eingetragen. Die Reaction beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur; vollzieht sich jedoch vollständig nur beim Erhitzen der Masse auf dem Sandbade während

3—4 Stunden. Nach vollendeter Reaction verdünnt man die Masse stark mit Wasser und leitet zur Zersetzung des gebildeten Doppelsalzes unter Erwärmen auf 80°—90° Schwefelwasserstoff in die Reactionsmasse ein. Dabei wird das bei der Zersetzung des Doppelsalzes primär gebildete salzsaure Salz der Amidoverbindung grösstentheils dissociirt, so dass der entstehende Niederschlag von Zinnsulfid die Hauptmenge des gebildeten Reactionsproduktes enthält. Um den unbedeutenden Theil der als salzsaures Salz in Lösung verbliebenen Amidoverbindung zu erhalten, wird die Lösung mit NaHO übersättigt und dadurch die Base als schmutziggrüner Niederschlag abgeschieden. Den im Zinnsulfid befindlichen Theil der Base kann man durch Extrahiren des Zinnsulfids mit Alkohol erhalten. Aus 50 procent. Alkohol umkrystallisirt, stellt die Base schwach röthliche, glänzende Nädelchen vom Schmelzp. 95° dar, die sich sehr leicht in Benzol, Aether, Petroläther und Ligroïn lösen.

Die alkoholische Lösung besitzt keine Fluorescenz. An der Luft verliert die Base ihre hellrothe Farbe und wird farblos.

Aus diesen Eigenschaften geht schon hervor, dass die erhaltene Amidobase völlig verschieden von der Ericabase und dem Iso-Dehydrothioxylidin ist. Die Acetylverbindung der neuen Amidobase krystallisirt aus Alkohol in weissen Nädelchen, die bei 244° schmelzen.

I. 0,1775 Grm. Subst. gaben 0,4645 Grm. CO_2 u. 0,1072 Grm. H_2O.

II. 0,1460 Grm. Substanz gaben 14,9 Ccm. N bei 25° und 725 Mm. Barometerstand.

III. 0,1419 Grm. Substanz gaben 0,1204 Grm. SO_4Ba.

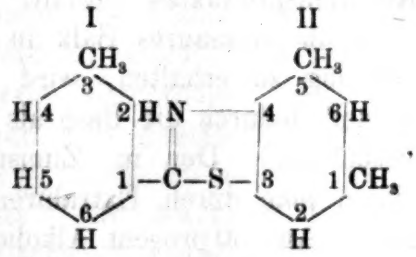
Berechnet für $C_{16}H_{14}NS(NH_2)$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 71,64	71,39	—	—
H = 5,97	6,14	—	—
N = 10,44	—	10,87	—
S = 11,95	—	—	11,69 %.

Die Base lässt sich diazotiren und giebt beim Kuppeln ihrer Diazoverbindung mit α-naphtol-ε-disulfosaurem Natrium einen rothen Farbstoff, der äusserlich dem Ericafarbstoff sehr ähnlich ist; die damit erzielten Färbungen auf ungebeizter

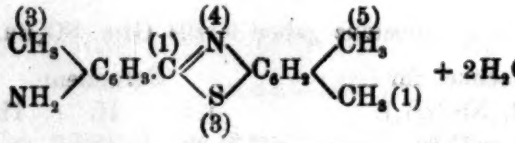
Baumwolle sind aber viel weniger intensiv und schön, wie die von Erica, und nicht wasserecht. An eine Concurrenz mit dem Ericafarbstoff ist daher nicht zu denken.

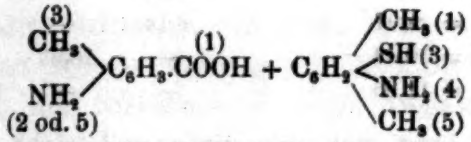
Constitutionsbestimmung.

Bei der Nitrirung des Methylbenzenylamidothioxylenols von der Constitution:



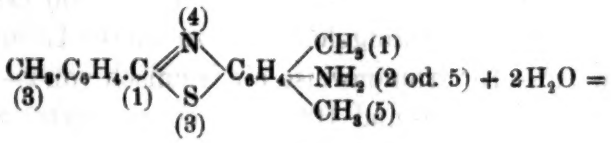
kann die Nitrogruppe, die später zur NH_2-Gruppe reducirt wird, a priori folgende 4 Wasserstoffatome ersetzen: a) das H-Atom 2 oder 5 des ersten Benzolringes und b) das H-Atom 2 oder 6 des zweiten Benzolringes. Die übrigen zwei Plätze 4 und 6 des I. Ringes entsprechen der Ericabase, bezw. dem Iso-Dehydrothioxylidin und sind deswegen für die Nitroverbindung vom Schmelzp. 152° und die entsprechende Amidoverbindung vom Schmelzp. 95° ausgeschlossen. Um nun zu bestimmen, wo die Nitro-, bezw. Amidogruppe in dem Molekül der obigen beiden Thiobasen sich befindet, haben wir die Amidoverbindung einer Spaltung[1]) durch **Schmelzen** mit **Aetzkali** unterworfen. Hierbei waren, falls die Base im I. Benzolkern amidirt ist, nach der Gleichung:

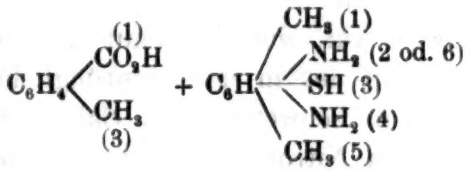




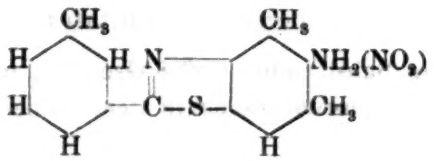
[1]) Vergl. die analoge Spaltung des Dehydrothiotoluidins von Pfitzinger u. Gattermann, Ber. 22 (1889), 1066; ferner A. W. Hofmann, Ber. 12 (1879), 2363.

eine Amidotoluylsäure und ein p-Amidothioxylenol als Spaltungsprodukte zu erwarten. Ist aber die Amidoverbindung vom Schmelzp. 95° im II. Benzolkern amidirt, so müsste nach der Gleichung:

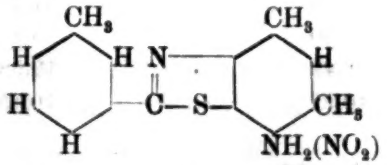




Metatoluylsäure und ein Diamidothioxylenol bei der Spaltung derselben mit Aetzkali entstehen. Die Spaltung hat nun als sicher charakterisirtes Spaltungsprodukt Metatoluylsäure vom Schmelzp. 110,5° ergeben, so dass also das Amidomethylbenzenylamidothioxylenol vom Schmelzp. 95° und die demselben zu Grunde liegende Nitroverbindung vom Schmelzp. 152° die Amido- oder Nitrogruppe im II. Benzolkern enthalten. Ob dieselben aber der Constitution:



oder der Constitution:



entsprechen, konnten wir nicht entscheiden, da das neben der Metatoluylsäure zu erwartende Diamidothioxylenol so zersetzlich sich erwies, dass wir dasselbe nicht fassen und charakterisiren konnten.

Zweite Versuchsreihe.

1. Nitrirung der Isobase.

Dieselbe wird am vortheilhaftesten in folgender Weise ausgeführt: 10 Grm. der Isobase werden in 300 Grm. concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und zu dieser Lösung unter Kühlung auf 10°—15° tropfenweise ein Gemisch von 2—25 Grm. rauchender Salpetersäure und 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure zugefügt. Nachdem die Mischung 10—12 Stunden lang sich selbst überlassen war, wurde sie auf Eis gegossen, wobei sich unter Dissociation des in der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit vorhandenen schwefelsauren Salzes orangegefärbte Flocken der gebildeten Nitrobase ausschieden. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt unter Zusatz von Thierkohle aus heissem Alkohol umkrystallisirt, der sich, obwohl er die Nitrobase nur sehr schwer löst, dennoch als das geeignetste Krystallisationsmittel erwies. Die Nitrobase wurde hierbei in Form von gelbrothen Nadeln vom Schmelzp. 192° erhalten. Die Ausbeute betrug wechselnd 5—7 Grm. Die Nitrobase hat schwach basische Eigenschaften und ist sehr schwer löslich in Methylalkohol, Aceton und Essigäther; etwas leichter dagegen in Benzol.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1890 Grm. Subst. gaben 0,4248 Grm. CO_2 u. 0,0880 Grm. H_2O.

II. 0,1469 Grm. Substanz gaben 18 Ccm. N bei 23° und 721 Mm. Barometerstand.

III. 0,2650 Grm. Substanz gaben 0,1960 Grm. SO_4Ba.

Berechnet für $C_{16}H_{18}NS(NH_2)NO_2$:	Gefunden:
C = 61,34	61,27 %
H = 4,80	5,16 „
N = 13,42	12,58 „
S = 10,22	10,15 „.

2. Diazotirung des Mononitroisodehydrothioxylidins vom Schmelzp. 192°.

10 Grm. der Mononitroverbindung wurden in verdünnte Salzsäure eingetragen und die Suspension bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von 2,5 Grm. Natriumnitrit versetzt. Der Diazotirungsprocess beginnt sofort und geht

ganz glatt von statten. Die Diazotirung der Mononitroverbindung vollzieht sich demnach viel leichter als die der Isobase. Die Reaction dauert etwa 2 Stunden lang; die Substanz geht zunächst in Lösung und scheidet dann nach einiger Zeit die Diazoverbindung in Form eines flockigen Niederschlages aus. Das abfiltrirte und getrocknete Diazoniumchlorid, dessen Menge durchschnittlich 10—11 Grm. betrug, ist gelb gefärbt, wird aber an der Luft allmählich schmutzigbraun und sogar schwarz. In die Flamme gebracht, brennt es ruhig ab. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser und scheidet sich aus der alkoholischen Lösung nach Zusatz von Aether in gelblichen Flocken aus.

3. Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff.

10 Grm. getrocknetes Diazoniumsalz wurden mit $^1/_2$ Liter Alkohol 2—3 Stunden lang bis zum Verschwinden des Geruches nach Aldehyd gekocht, wobei sich die ursprüngliche gelbe Farbe der Lösung in eine rothe verwandelt. Die von den Zersetzungsprodukten abfiltrirte Lösung wurde mit Thierkohle 30—40 Minuten lang gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich die neue Base krystallinisch ab. Der so erhaltene Körper ist identisch mit dem zweiten, durch directe Nitrirung der amidfreien Thiobase vom Schmelzp. 74,5° erhaltenen Mononitromethylbenzenylamidothioxylenol vom Schmelzp. 146°. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 2—3 Grm.

4. Reduction der Mononitroverbindung vom Schmelzpunkt 146°.

10 Grm. des Mononitrokörpers wurden in concentrirter Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit überschüssigem Zinnchlorür versetzt und das Gemisch auf dem Sandbade am Rückflusskühler 2—$2^1/_2$ Stunden lang in lebhaftem Sieden erhalten. Das entstandene Zinndoppelsalz bildet gelbrothe derbe Nadeln, die von der überschüssigen Säure abfiltrirt wurden. Der Niederschlag wurde dann in viel Wasser suspendirt und das Doppelsalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff bei einer Temperatur von 70°—80° zersetzt. Da das bei der

Zersetzung des Zinndoppelsalzes gebildete salzsaure Salz der Amidobase sich grösstentheils ohne Dissociation in heisser, nicht zu sehr verdünnter Salzsäure auflöst, so lässt es sich gut von Zinnsulfid durch Filtration trennen. Beim Abkühlen scheidet sich dann das salzsaure Salz in langen, weissen Nadeln aus. Die Base selbst wurde durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit Alkali erhalten, wobei sie sich in schmutzigbraunen Flocken ausscheidet, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser in feinen weissen, schwach röthlichen Nadeln vom Schmelzp. 89° erhalten werden. Im Gegensatz zur Ericabase schmilzt die neue Base schon unter Wasser und ist sehr leicht löslich in reinem Alkohol und in der Mehrzahl der organischen Lösungsmittel. In mässig verdünnter Salzsäure löst sie sich schwerer wie die Ericabase. Die Ausbeute betrug 2 Grm.

Ergebnisse der Analyse:

I. 0,1550 Grm. Subst. gaben 0,4073 Grm. CO_2 u. 0,0883 Grm. H_2O.
II. 0,1470 Grm. Subst. gaben 14,7 Ccm. N bei 25° und 725 Mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{10}H_{14}NS(NH_2)$:	Gefunden:
C = 71,64	71,67 %
H = 5,94	6,32 „
N = 10,44	10,69 „.

Die Base lässt sich diazotiren und giebt beim Kuppeln ihres Diazoniumchlorids mit α-naphtol-ε-disulfosaurem Natrium einen rothen Farbstoff, der dem Farbstoff aus der entsprechenden Base vom Schmelzp. 95° sehr ähnlich ist.

München, den 7. Januar 1902.

Zur Chemie des Chlorophylls;

von

L. Marchlewski.

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.)

I. Oxydation des Phylloporphyrins.

Bisher bekannte und beschriebene Thatsachen, die für die nahe chemische Verwandtschaft des Chlorophylls und des rothen Blutfarbstoffs sprechen, sind folgende: 1. Die empirischen Formeln des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins sind sehr ähnlich [1]); 2. die Absorptionsspectra des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins, gleichviel ob in neutralen, alkoholischen oder sauren Lösungsmitteln untersucht, sowie auch der entsprechenden Zinksalze sind äusserst ähnlich, nahezu identisch [2]); 3. das Verhalten des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins gegenüber Brom und Salpetersäure ist ganz analog [3]); 4. wie Hämin und Hämatoporphyrin, so liefert auch ein einfacher Abkömmling des Phyllocyanins unter dem Einfluss von Jodwasserstoffsäure bei Anwesenheit von Jodphosphonium dieselbe Base, das Hämopyrrol, welches sich leicht zu Urobilin oxydirt.[4])

In der vorliegenden Mittheilung sollen die Resultate beschrieben werden, die bei der Oxydation des Phylloporphyrins erhalten wurden. Die einschlägigen Versuche wurden bereits vor 3 Jahren begonnen. Es gelang aber erst im Laufe des verflossenen Sommers, genügend Phylloporphyrin herzustellen, um das entstehende Oxydationsprodukt mit aller nöthigen Schärfe charakterisiren zu können.

---

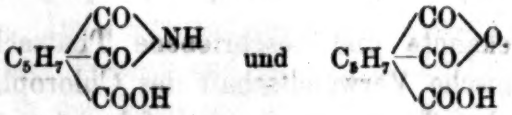
[1]) E. Schunck u. L. Marchlewski, Proc. of the Royal Society 59, 233 (1896).

[2]) Das.

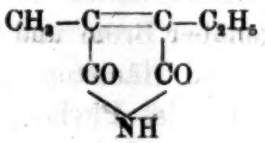
[3]) L. Marchlewski u. C. A. Schunck, Bull. intern. de l'acad. des scienc. de Cracovie 1900.

[4]) Nencki u. L. Marchlewski, das. 1901.

Mit der Oxydation von Blutfarbstoff befasste sich bekanntlich William Küster.[1]) Als Resultat dieser wichtigen Forschungen ergab sich, dass beispielsweise Hämin unter dem Einfluss von Natriumbichromat in essigsaurer Lösung einen Körper von der Zusammensetzung $C_8H_9NO_4$ gab, welcher unter dem Einfluss von Alkalien oder Säuren in $C_8H_8O_5$ umgewandelt werden konnte. Die erwähnten Körper stehen im Verhältniss von Imid und Anhydrid und können nach Küster wie folgt formulirt werden:



Die letztere Substanz erhielt dem entsprechend den Namen „Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure". Das Imid kann weiterhin in einen Körper, $C_7H_9NO_2$, umgewandelt werden, welcher identisch mit dem Imid der Methyläthylmaleïnsäure:



zu sein scheint.

Da die erwähnten Vorgänge nach den Beschreibungen Küster's ziemlich glatt verlaufen, so konnte gehofft werden, dass die Oxydation auch nur geringer Mengen Phylloporphyrin — die mir zur Verfügung standen — zu positiven Resultaten führen würde. Diese Hoffnung hat sich nun auch in der That verwirklicht; Phylloporphyrin giebt thatsächlich bei der Oxydation einen Körper, der identisch ist mit dem Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure. Dadurch wird ein neuer Beweis für die chemische Verwandtschaft des Phylloporphyrins und Hämatoporphyrins erbracht.

In den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen habe

---

[1]) Ann. Chem. 315, 174 (1901) und einige Abhandlungen in den Berichten der deutschen chem. Gesellsch., sowie in der Z. für physiolog. Chemie.

ich ein Phylloporphyrinpräparat angewandt, das nicht absolut rein war. Im Spectrum seiner ätherischen Lösung wurde ein schwaches Band im Roth bemerkt, welches dem reinen Phylloporphyrin nicht zukommt und wahrscheinlich durch die Anwesenheit geringer Mengen von Phyllorubin verursacht wird. Es wurde dargestellt aus Phyllocyanin, welches nach der bekannten Methode von E. Schunck gewonnen war; dieses wurde zuerst durch Alkalien in einen Körper übergeführt, der höchst wahrscheinlich mit Phyllotaonin identisch ist. Die Ueberführung des letzteren in Phylloporphyrin geschah durch eine alkoholische Lösung von Kaliumhydrat bei 190° unter Druck.[1]) Die Trennung des Phylloporphyrins von anderen Spaltungsprodukten geschah mit Hülfe von Alkohol. Nahezu 5 Grm. von diesem Produkt wurden in 500 Cm. Eisessig gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 41 Grm. Natriumbichromat versetzt. Die Mischung wurde auf einem Wasserbade erwärmt, und sobald die Chromsäurereaction einer gezogenen Probe nur schwach ausfiel, wurde die Essigsäure abdestillirt, und zwar zuerst auf freier Flamme, dann auf dem Wasserbade unter vermindertem Druck. Der Rückstand wurde mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, die nöthig ist, um die gebildeten Acetate des Chroms und Natriums zu zersetzen und das Ganze, nachdem ein geringer gefärbter Rückstand abfiltrirt wurde, mit Aether dreimal extrahirt. Die vereinigten Extracte wurden abgedampft, wobei ein öliger Rückstand zurückblieb, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. In der Annahme, dass auch aus Phylloporphyrin ein Gemenge von zwei Körpern entsteht, des Imids und Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure, beschloss ich, um möglichst Verluste zu vermeiden, von vornherein das etwa vorhandene Imid in das Anhydrid umzuwandeln. Zu diesem Zwecke wurde der oben erwähnte krystallinisch erstarrte Rückstand in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und die Lösung 24 Stunden lang sich selbst überlassen. Danach wurde mit Salzsäure

[1]) Näheres siehe L. Marchlewski, Chemie des Chlorophylls, Hamburg, und Artikel „Blattgrün", Roscoe-Schorlemmer, Lehrbuch der organischen Chemie, von Brühl, Bd. VIII (1901).

angesäuert, sorgfältig ausgeäthert, der Aether verdampft, der erhaltene Rückstand in Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Calciumcarbonat im Ueberschuss versetzt. Sofort wurde Kohlensäureentwicklung beobachtet. Sobald letztere nachliess, wurde filtrirt, der Filterinhalt mit kaltem Wasser gehörig ausgewaschen und das Filtrat zum Sieden erhitzt. Sehr bald bildete sich eine Trübung, die an Intensität schnell zunahm und zu einem weissen Niederschlag wurde. Letzterer wurde mit Wasser aufgeschlämmt, mit Salzsäure versetzt und die Lösung wiederum ausgeäthert. Nach dem Abdestilliren des Aethers resultirte ein farbloses Oel, das beim Abkühlen hart wurde. Die so gereinigte Säure wurde dann zweimal aus möglichst kleinen Mengen heissen Wassers umkrystallisirt. Erhalten wurden 0,8 Grm. reiner Substanz. Der Schmelzpunkt wurde zu 95,5°—96° ermittelt, als nahezu identisch mit dem von Küster gefundenen Werthe.

0,1228 Grm. Subst. gaben 0,2339 Grm. CO_2 und 0,0522 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_8O_5$:	Gefunden:
C	52,17	51,95 %
H	4,34	4,72 „.

Zur weiteren Identificirung wurde noch das Silbersalz dargestellt. 0,5 Grm. des Anhydrids wurden in Wasser gelöst, mit Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltrirt, gut durchgewaschen, im Vacuum getrocknet und analysirt:

0,6282 Grm. gaben 0,4380 Grm. Ag_2S.

	Ber. für $C_8H_7Ag_3O_6 + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
Ag	60,83	60,64 %.

Auf Grund obiger Resultate, d. h. dass der durch Oxydation des Phylloporphyrins erhaltene Körper die Zusammensetzung $C_8H_8O_5$ besitzt, dass er ein schwer lösliches basisches Calciumsalz liefert, dass sein Silbersalz die Zusammensetzung $C_8H_8Ag_3O_6 + {}^1/_2H_2O$ besitzt, dass sein Schmelzpunkt bei 95,5°—96° liegt, kann kein Zweifel obwalten, dass Phylloporphyrin unter den erwähnten Bedingungen dieselbe Substanz liefert wie Hämatin, Hämatoporphyrin oder Bilirubin unter ähnlichen, nämlich das Anhydrid der dreibasischen Hämatinsäure.

II. Reduction des Phyllocyanins durch Zinkstaub.

Bereits im Jahre 1895 habe ich gemeinschaftlich mit E. Schunck nachgewiesen, dass Phyllotaonin, mit Zinkstaub erhitzt, eine flüchtige Substanz abgiebt, die einen Fichtenspahn carmoisinroth färbt, die sich zu einem leicht bräunenden Oel condensirt, welches beim Kochen mit Salzsäure ein rothes Pulver giebt. Auf diese Beobachtungen gestützt, haben wir bereits damals die Meinung ausgesprochen, dass Chlorophyll zu den Pyrrolabkömmlingen zu zählen ist. Eine genauere Untersuchung dieses Reductionsproduktes des Phyllotaonins war damals undurchführbar, da nur minimale Mengen von demselben gebildet werden, und Phyllotaonin, wie ja übrigens alle Chlorophyllderivate, zu den am schwierigsten zu beschaffenden Körpern gehört. Vor einigen Monaten haben dann Nencki und der Verfasser gezeigt, dass bei der Behandlung von Phyllocyanin-Kupferacetat mit Jodwasserstoffsäure und Jodphosphonium dieselbe Base erhalten wird, welche Nencki und Zaleski durch dieselben Reagentien aus Hämin, bezw. Hämatoporphyrin darstellen konnten, welche die Zusammensetzung $C_8H_{13}N$ hat und den Namen Hämopyrrol erhielt. Der Vergleich der von Schunck und mir vor 6 Jahren erhaltenen, oben erwähnten Resultate mit dem Studium von Nencki und mir machten es wahrscheinlich, dass Schunck und ich bereits damals das Hämopyrrol unter den Händen hatten, ohne jedoch in der Lage gewesen zu sein, seine Zusammensetzung zu ermitteln, oder seinen Zusammenhang mit dem Urobilin zu erkennen.

Die Wiederholung des erwähnten alten Versuches bestätigte diese Vermuthung. 1 Grm. Phyllocyanin wurde mit 10 Grm. Zinkstaub innigst vermischt und das Gemisch in einem Glasrohr erhitzt. Sehr bald bildeten sich in den kalten Theilen des Rohres Tropfen, die durch den Sauerstoff der Luft bräunlich-roth gefärbt wurden. Nach dem Erkalten des Rohres wurde der ganze Inhalt desselben mit wenig Alkohol ausgezogen und mit etwas Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Flocken wurden abfiltrirt und eine Probe des Filtrates mit Quecksilberchloridlösung versetzt: sofort entstand ein weisser Niederschlag. Die Hauptmenge des Filtrates wurde

im offenen Gefässe sich selbst überlassen. Nach mehreren Stunden bildete sich eine schwache rothe Trübung, die durch Zusatz von absolutem Alkohol in Lösung gebracht werden konnte. Die erhaltene roth-braune Lösung gab im Spectrum ein Band vor *F*, mit alkoholisch-ammoniakalischer Zinkchloridlösung versetzt, entstand eine Rosafärbung und die Lösung fluorescirte grün. Auch diese Lösung erzeugte ein Band vor *F*.

Der entstandene rothe Farbstoff verhält sich also ganz genau so wie Urobilin. Es kann demnach keinem Zweifel unterliegen, dass das Reductionsprodukt des Phyllocyanins mit Zinkstaub identisch mit Hämopyrrol ist. Der Versuch kann in wenigen Minuten ausgeführt werden und wird voraussichtlich auch auf Blutfarbstoffderivate Anwendung finden können. Es sei jetzt schon erwähnt, dass Hämopyrrol, analog anderen Pyrrolderivaten, mit Isatin reagirt unter Bildung von Farbstoffen. Diese Reaction ist gegenwärtig Gegenstand eingehender Untersuchungen meinerseits.

III. Ueber die Absorptionsspectra wässriger Lösungen von Phylloporphyrinsalzen.

Eine der vielen Folgerungen der elektrolytischen Dissociationstheorie ist bekanntlich die, dass verschiedene elektrolytisch dissociirte Salze, die ein gemeinsames gefärbtes Ion enthalten, in äquimolekularen Mengen verglichen, identische Lichtabsorption verursachen müssen. Die Versuche Ostwald's haben diese Folgerung der Theorie bestätigt. Der genannte Forscher studirte hauptsächlich Substanzen mit farblosen positiven Ionen und gefärbten negativen.

Phylloporphyrin ist eine ziemlich starke Base, deren Salze ganz andere Absorptionsspectra geben als sie selbst. Durch den Vergleich der Spectra von mit Wasser sehr stark verdünnten Phylloporphyrinsalzen mit dem Spectrum der freien Base kommt man zu dem Schluss, dass hydrolytische Dissociation nahezu ganz ausgeschlossen ist. Die freie Base verursacht im weniger gebrochenen Theil des Spectrums sieben Bänder, saure Lösungen derselben, falls es sich um verhältnissmässig farbstoffarme Lösungen handelt, nur drei. In der

Annahme, dass die Formel $C_{16}H_{18}N_2O$ die Zusammensetzung des Phylloporphyrins wiederspiegelt, und dass letzteres, ähnlich wie Hämatoporphyrin, eine einsäurige Base ist, würde dem chlorwasserstoffsauren Salz die Formel $C_{16}H_{19}N_2OCl$ zukommen. Aehnliche Formeln ergeben sich für andere Salze des Phylloporphyrins. Nimmt man nun an, dass alle diese Salze in wässriger Lösung elektrolytisch dissociirt sind, so bekommt man in allen Fällen dasselbe gefärbte positive Ion $C_{16}H_{19}N_2O$, und äquimolekulare Lösungen verschiedener Salze müssen dann ganz dieselben Bänder und in derselben Lage im Spectrum erzeugen. Diese Folgerung wurde bestätigt gefunden, wie die photographischen Aufnahmen, die meiner Abhandlung im Bull. de l'Académ. des Sciences de Cracovie, Januar 1902, beigefügt sind, zeigen. Es wurden die Salze mit Chlorwasserstoff, Schwefelsäure und Salpetersäure untersucht, und nicht nur der sichtbare, sondern auch der ultraviolette Theil des Spectrums photographirt. In letzterer Region erzeugen alle Salze ein Band hinter der k_β-Linie, auf welches zuerst C. A. Schunck aufmerksam machte, in genau derselben Lage.

Krakau, Januar 1902.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

88. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf das aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol zu gewinnende Glycerin;

von

Alexander Petschnikoff.

Um der Frage näher zu treten, in welcher Weise die Wasserabscheidung aus Glycerinen erfolgt, welche durch Oxydation von ungesättigten einatomigen Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n-1}OH$ mit einem Radical Allyl mittelst Kaliumpermanganat erhalten werden, unternahm ich unter Leitung des Herrn Professors A. Saytzeff die Untersuchung der Einwirkung, welche verdünnte Schwefelsäure auf das Glycerin, das aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol dargestellt worden war, hervorruft.

Die Reaction des reinen Glycerins mittelst verdünnter Schwefelsäure.

In einem Versuche wurden 5 Grm. Glycerin, 250 Grm. Wasser und 5 Grm. 50 procent. Schwefelsäure genommen und dieses Gemisch unter Hinzugabe einer kleinen Quantität Talk auf dem Sandbade destillirt. Anfangs wurde, nachdem ein halbes Volumen der gesammten Flüssigkeitsmenge abdestillirt war, die Mischung mit Wasser bis zum ursprünglichen Volumen aufgefüllt und alsdann bis fast zur Trockne destillirt. Auf der Oberfläche des Destillates schwamm eine kleine Menge eines Oeles. Letzteres wurde von der wässrigen Flüssigkeit durch Filtration durch ein nasses Filter getrennt, und das Filtrat nach der Zugabe von Pottasche mehrmals mit Aether extrahirt. Nach dem Verjagen des Aethers durch Destillation hinterblieb eine kleine Menge einer flüssigen Substanz. Im vorliegenden Falle wurden ungefähr 1 Grm. des öligen und 3 Grm. des flüssigen durch Aether ausgeschüttelten Produktes erhalten.

Bei einem zweiten Versuche, in welchem zur Destillation 10 Grm. reinen Glycerins genommen waren und die Destillation

unter denselben, oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt wurde, resultirten 2 Grm. des öligen und 6 Grm. des flüssigen, durch Aether aus der wässrigen Lösung des Destillates extrahirbaren Körpers.

Reaction des nicht völlig reinen Glycerins mit verdünnter Schwefelsäure.

Bei der Umkrystallisation des von mir zu den gegenwärtigen Versuchen dargestellten Glycerins aus ätherischer Lösung wurden 5 Grm. eines nicht vollkommen gereinigten Glycerins vom Schmelzpunkte 72°—76° erhalten, welche ebenfalls der Destillation mit Schwefelsäure, wie vorher beschrieben, unterworfen wurden. Auch hier wurden ungefähr 1 Grm. eines Oeles und 3 Grm. eines durch Aether aus der wässrigen Lösung des Destillates isolirbaren Körpers erhalten.

Letzteres Produkt schied, zum Unterschiede von dem aus reinem Glycerin, bei der Aufbewahrung im Exsiccator auf dem Boden des Gefäses eine kleine Quantität eines schön aus Aetherlösung krystallisirenden Körper ab.

Nachdem ich auf solche Weise bei der beschriebenen Reaction zwei Produkte aus reinem Glycerin und noch ein drittes aus einem nicht gehörig gereinigten Ausgangsproduct erhalten hatte, unternahm ich die nähere Untersuchung der Eigenschaften dieser Substanzen.

Flüssiges, in Wasser lösliches Produkt.

Das oben erwähnte, durch Aether aus dem wässrigen Destillate extrahirbare Reactionsprodukt stellt eine dicke Flüssigkeit dar, welche fast vollständig ohne Zersetzung, ihrer grössten Menge nach, bei 214°—215° siedete. Das Thermometer befand sich bis zu 120° im Dampf, die Aussentemperatur betrug 65° und der Barometerstand war bei 0° 752,1 Mm.

Die reine Fraction besitzt einen schwach kampherähnlichen Geruch und ätzenden, kühlenden Geschmack. Dieselbe ist leicht in Alkohol und Aether, wenig schwerer aber in Wasser löslich.

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes des reinen Productes wurde folgendes Resultat erhalten:

Gewicht des Produktes bei 0°	0,9780 Grm.
Gewicht des Produktes bei 20°	0,9644 „
Gewicht des Wassers bei 0°	0,9942 „
Gewicht des Wassers bei 20°	0,9926 „.
Spec. Gew. bei 0° auf Wasser bei 0° bezogen	0,9837.
Spec. Gew. bei 20° auf Wasser bei 0° bezogen	0,9699.
Spec. Gew. bei 20° auf Wasser bei 20° bezogen	0,9716.

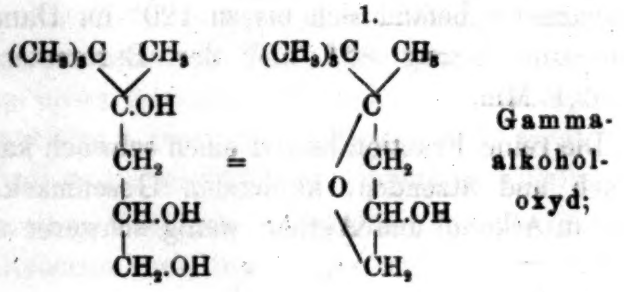
Bei der Elementaranalyse des Productes wurden folgende Werthe erhalten:

1. 0,1705 Grm. der Subst. gaben 0,4245 Grm. CO_2 und 0,1765 Grm. H_2O.
2. 0,2135 Grm. der Subst. gaben 0,5320 Grm. CO_2 und 0,2210 Grm. H_2O.

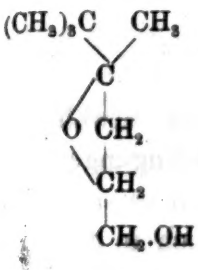
	Berechnet für $C_9H_{18}O_2$:	Gefunden:	
C	68,35	67,90	67,95 %
H	11,39	11,50	11,50 „.

Auf Grund dieser Analysen folgt, dass das erhaltene Product ein Anhydrid des Glycerins, welches aus einem Molekül Glycerin unter Verlust von einem Molekül Wasser gebildet ist, vorstellt.

Die Abspaltung eines Moleküls Wasser aus einem Molekül der Dihydroxylverbindung des Allylmethyltertiärbutylcarbinols kann auf verschiedene Weise vor sich gehen, entweder kann das Wasser aus zwei Hydroxylgruppen entnommen werden oder es betheiligt sich an dieser Reaction nur eine Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom eines der benachbarten Kohlenwasserstoffradicale. Vorausgesetzt, dass sich das Molekül Wasser aus zwei Hydroxylgruppen ausscheidet, so ist aus vorliegendem Glycerin die Bildung folgender Alkoholoxyde denkbar:

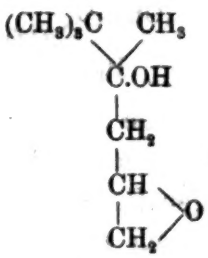


2.



Beta-alkoholoxyd;

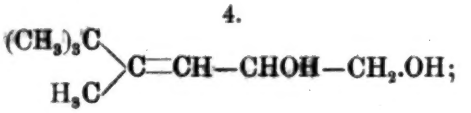
3.



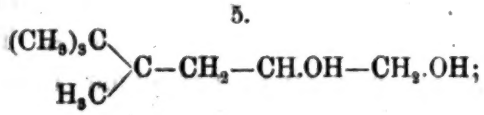
Alpha-alkoholoxyd.

Wird aber eingeräumt, dass bei der Bildung des Moleküls Wasser nur eine Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom der benachbarten kohlenwasserstoffhaltigen Gruppe betheiligt waren, so ist die Bildung folgender ungesättigter zweiatomiger Alkohole von nachstehender chemischer Structur möglich:

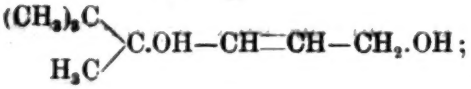
4.



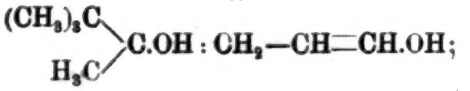
5.



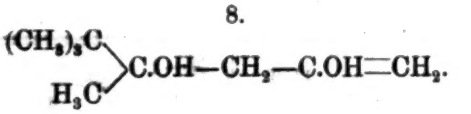
6.



7.

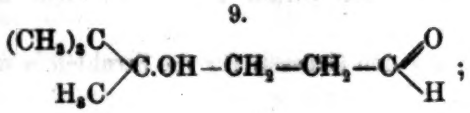


8.



Da nun aber Alkohole von der Formel 7 und 8 in Wirklichkeit nicht möglich sind, wegen des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe an einem mit dem benachbarten Kohlenstoff in doppelter Bindung befindlichen Kohlenstoff, so versteht es sich, dass Körper von einer solchen Structur das Bestreben zeigen müssen, sich in die entsprechenden Oxyaldehyde und Oxyketone von folgender Zusammensetzung umzulagern.

9.



10.

$$\begin{matrix}(CH_3)_3C \\ H_3C\end{matrix}\!\!>\!C.OH-CH_2-CO-CH_3.$$

Um die Frage zu entscheiden, welche der erwähnten Structurformeln dem unter den vorliegenden Bedingungen erhaltenen flüssigen Reactionsproducte zukommt, war es vor allen Dingen erforderlich zu bestimmen: a) befindet sich in der Zusammensetzung des Produktes eine doppelte Kohlenstoffbindung, b) welche Quantität von Hydroxylgruppen befindet sich in der Structur derselben?

In dieser Richtung wurden folgende Untersuchungen ausgeführt.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften des Produktes.

Die Bestimmung des molekularen Refractionsvermögens wurde meiner Bitte gemäss von Herrn A. Tscherbakoff ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, genanntem Herrn an dieser Stelle meinen grossen Dank auszusprechen.

Bei dieser Bestimmung wurden folgende Werthe erlangt.[1])

P	t^0	$d\,\frac{t^0}{4^0}$	n_α	n_D	n_β	A[2])	B
158	20°	0,96998	1,4522	1,45447	1,45486	1,44291	0,40087

$\frac{n-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha-1}{d}$	R_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	RA	Diff.
0,466202	73,66	74,4	0,74	0,45662	72,15	72,76	0,611

Den erhaltenen Resultaten nach ist die Anwesenheit einer doppelten Kohlenstoffbindung in der Zusammensetzung des er-

[1]) Gefunden folgende Grössen: Minimum der Ablenkung für den Strahl α des Wasserstoffes 33° 20′ 53″, für den Strahl β des Wasserstoffes 33° 59′ 23″, für den Strahl D 33° 32′. Der brechende Winkel des Prismas war 60° 16′.

[2]) Berechnet aus den Grössen für die Strahlen α und β des Wasserstoffes.

haltenen Produktes ausgeschlossen. Für die gesättigte Natur dieses Körpers spricht auch der Umstand, dass dasselbe durch eine Lösung von Kaliumpermanganat und Brom nicht sofort entfärbt wird.

Der Acetylester des Produktes.

Zur Darstellung dieses Esters wurden auf 3,3 Grm. des Produktes ungefähr 6 Grm. Essigsäureanhydrid genommen, und dieses Gemenge im Einschlussrohre 3 × 24 Stunden lang hindurch auf 100° erhitzt. Hierauf wurde der Rohrinhalt mit Wasser verdünnt und der gebildete Ester durch Aether extrahirt. Die Aetherlösung wurde nach dem Waschen mit einer verdünnten Kalihydratlösung vom Lösungsmittel durch Destillation befreit. Zur Analyse wurde der Essigsäurester anfangs im Dampftrockenschranke und dann im Vacuumexsiccator getrocknet.

Analysirt gab derselbe folgendes Resultat:

1. 0,2385 Grm. der Subst. gaben 0,5810 Grm. CO_2 u. 0,2180 Grm. H_2O.

2. 0,2990 Grm. der Subst. gaben 0,7275 Grm. CO_2 u. 0,2725 Grm. H_2O.

3. 0,3305 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,093488 Grm. KHO, welche 0,071746 Grm. Acetylgruppen entsprechen.

4. 0,3065 Grm. des Esters erforderten zur Verseifung 0,08646 Grm. KOH, was 0,06638 Grm. C_2H_3O entspricht.

	Berechnet für $C_9H_{17}O.OC_2H_3O$:	Berechnet für $C_9H_{16}(OC_2H_3O)_2$:
C	66,00	64,46 %
H	10,00	9,09 „
C_2H_3O	21,50	35,53 „.

	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	66,43	66,35	—	—
H	10,11	10,12	—	—
C_2H_3O	—	—	21,70	21,65 %.

Die erhaltenen Resultate beweisen somit, dass in der Structur des vorliegenden Produktes nur eine Hydroxylgruppe vorhanden ist und im Verein mit den oben mitgetheilten Resultaten, die bei der Ermittelung des Refractionsvermögens resultirten, steht es ausser Zweifel, dass dem erhaltenen Produkte die Structur eines ungesättigten zweiatomigen Alkohols nicht

zukommen könnte, und somit verliert die Annahme, dass die Structur des Körpers durch die oben skizzirten Formeln 4,5 und 6 ausgedrückt werden könnte, jegliche Stütze.

Das Verhalten des Produktes zu einer alkalischen Lösung von Kupferoxydsalzen und einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat.

Mit den beiden Reagentien wurde ein negatives Resultat erhalten, d. h. es wurde keine Abscheidung von Kupferoxyden im ersten Falle und keine solche von metallischem Silber im zweiten Falle beobachtet.

Diesen Thatsachen nach kann gefolgert werden, dass vorliegender Verbindung weder die Eigenschaft eines Aldehydalkoholes noch eines Ketonalkoholes zukommt. Die Ketonnatur kann derselben ebenfalls nicht auf Grund der Analogie der Structur des angewandten Glycerins mit den Glycolen, welche die Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen besitzen, von denen sich eine Hydroxylgruppe in primärer Stellung befindet, zukommen. Wie bekannt geben solche Glycole bei der Dehydratation stets einen Aldehyd und kein Keton.

Diese Ueberlegungen sprechen dagegen, für das untersuchte Produkt die Structurformeln 9 und 10, die eine Oxyaldehyd- und Oxyketonnatur ausdrücken, zuzulassen.

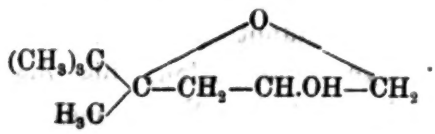
Die Beziehung des Produktes zu Wasser.

Um der Frage näher zu treten, ob die vorliegende Verbindung beim Erhitzen mit Wasser auf's Neue die Elemente des Wassers nicht aufnehmen und auf diese Weise wiederum in das ursprüngliche Glycerin übergehen werde, wurde ein Versuch, das Produkt mit einer kleinen Menge Wasser im Einschlussrohre auf 150° im Verlaufe von 9 Stunden zu erhitzen, ausgeführt. Nach dem Erhitzen wurde der Rohrinhalt mit Aether extrahirt, der Aether abgedampft, und der Rückstand fast ein halbes Jahr lang im Exsiccator aufbewahrt. Dieser Rückstand liess keine Neigung zur Krystallisation erkennen, was demnach die Unmöglichkeit, sich zu hydratisiren und zurück in Glycerin überzugehen, bewies. Ein vollkommen

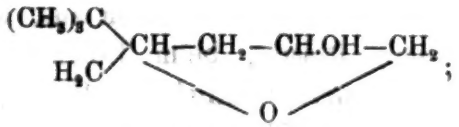
gleiches Resultat wurde auch beim Erhitzen des Produktes mit mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhalten.

Diese Versuche erlauben somit den Schluss, dass dem vorliegenden Körper die Structur von α- und β-Alkoholoxyden, wie solche durch die Formeln 2 und 3 veranschaulicht worden ist, nicht zukommen kann.

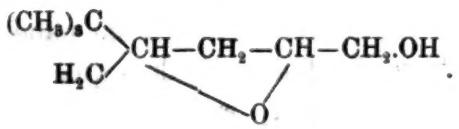
Die erhaltenen Thatsachen resumirend, kann der entgültige Schluss gezogen werden, dass dem untersuchten anhydrischen Körper die Structur eines Alkoholgammaoxydes von nebenstehender Structur zukommt:



Aber diese Ansicht wurde durch die Beziehungen des vorstehenden Produktes zu Chromsäuregemisch stark erschüttert, welche, wie unten ausführlicher dargethan werden wird, auch den Schluss erlauben, dass dem Anhydridkörper eine der folgenden Formeln zukommt:



Delta-Alkaholoxyd



Gamma-Alkoholoxyd.

Die Oxydation des Produktes mit Chromsäuregemisch.

Zur Reaktion wurden 3 Grm. des Produktes, 9 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 5 Grm. Kaliumbichromat, welche in 100 Grm. Wasser gelöst waren, genommen. Die Substanz wurde in die Chromsäuremischung tropfenweise und unter Umschütteln gegossen. Die Flüssigkeit färbte sich zum Zeichen der beginnenden Oxydation an der Oberfläche grünlich und wurde nach einiger Zeit der ganzen Menge nach, durch gebildetes Chromoxydsalz, grün gefärbt. Nach Verlauf

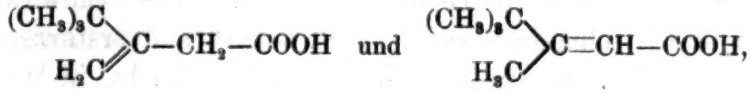
einer Stunde hatte die Färbung der Mischung ihren Höhepunkt erreicht. Am folgenden Tage wurde die Mischung auf dem Sandbade der Destillation unterworfen, doch musste die Destillation bald unterbrochen werden, da mit den Wasserdämpfen ein krystallinisches Produkt überging, das im Kühlrohre eine compakte Masse bildete, die ein Verstopfen des Rohres zu bewirken drohte. Die im Kühler gesammelten Krystalle wurden mit Aether, in welchem sie sich nicht löslich erwiesen, ausgezogen und ausserdem wurden noch einige Krystalle aus dem Destillate durch Extrahiren mit dem gleichen Lösungsmittel gewonnen. Der im Kolben verbliebene nicht überdestillirte Teil des Gemisches wurde mit Wasser verdünnt und auf dem Sandbade der Destillation so lange unterworfen, bis die Flüssigkeit im Destillationskolben keine starken Stösse mehr gab. Im Verlaufe der Destillation war der Kühler mit nicht kaltem Wasser gefüllt. Aus dem gewonnenen Destillate wurde noch eine kleine Menge des krystallinischen Körpers gewonnen. Im Ganzen wurden bei diesem Versuche ungefähr 2 Grm. an letzterer Substanz erhalten. Dieses Oxydationsprodukt schied sich bei langsamer Verdunstung seiner Aetherlösung in Form von grossen, charakteristischen tafelförmigen Gebilden aus, welche oft Verwachsungen erkennen liessen; beim Lösungsprocesse dieser Krystalle treten besonders deutlich die Kanten von vier sich gegenseitig schneidenden Flächen einer stark nach den verticalen Axen zu abgestumpften Pyramide hervor. Herr A. Lawrsky, welcher liebenswürdigst die nähere Beschreibung der Krystalle lieferte, fand, dass sie dem quadratischen Systeme flacher Täfelchen angehören, wobei das Grundpinakoid vorherrscht. Ferner liefern dieselben die für alle einaxigen Krystalle charakteristische Interferenzfigur; gegen polarisirtes Licht sind sie inactiv.

Im reinen Zustande schmelzen die Krystalle bei 96°—98° und erstarren bei 84°—82°. Sie sind in Alkohol und Aether leicht, in Wasser aber schwerer löslich. Bei der Analyse der Krystalle wurde folgendes Resultat erhalten:

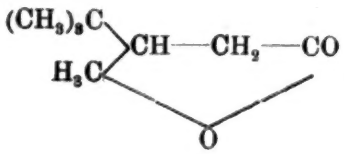
0,2590 Grm. der Krystalle gaben 0,6415 Grm. CO_2 u. 0,2330 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$:	Gefunden:
C	67,60	67,55 %
H	9,85	9,99 „.

Diese analytischen Daten beweisen, dass das erhaltene krystallisirte Oxydationsprodukt entweder eine ungesättigte Säure ist, welcher eine der folgenden Formeln zukommt:



oder auch ein Lacton von nebenstehender Structur:



Den Umstand erwägend, dass die Krystalle, welche bei der Oxydation vorliegenden Alkoholoxydes erhalten werden, sich vollkommen mit dem oben erwähnten krystallisirten Körper, der bei der Destillation von nicht völlig gereinigtem Glycerin resultirte, identisch erwiesen und voraussetzend, dass diese letztere Substanz ihre Entstehung einer Beimengung von β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure zum Glycerin verdankt, wurde zur Entscheidung dieser Frage die Untersuchung desjenigen Produktes, welches aus genannter Säure durch Destillation mit Schwefelsäure erhalten wird, unternommen.

Destillation der β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure mit Schwefelsäure.

Die von mir durch Oxydation mit Kaliumpermanganat aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol dargestellte und durch das Silbersalz gereinigte Oxysäure wurde mit Schwefelsäure unter derselben Bedingung, wie solche bei der Darstellung des Alkoholoxydes aus Glycerin eingehalten worden war, der Destillation unterworfen.

Das Destillat, welches eine schwach saure Reaktion erkennen liess, wurde mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Aether extrahirt. Bei der langsamen Verdunstung des Aetherauszuges wurden gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche der Bestimmung des Herrn A. Lawrsky gemäss dem quad-

ratischen System flacher Täfelchen, mit einem hervortretendem Grundpinakoid, angehören; ferner lassen dieselben die deutliche Interferenzfigur der einaxigen Krystalle erkennen; auf die Ebene des polarisirten Lichtes sind sie ohne Einwirkung. Die Krystalle schmelzen zwischen 96°—98° und erstarren bei 82°—80°. Sie waren in Alkohol und Aether leicht, in Wasser aber schwerer löslich. Die Analyse der Krystalle lieferte folgende Werthe:

1. 0,1705 Grm. der Krystalle gaben 0,4230 Grm. CO_2 u. 0,1540 Grm. H_2O.
2. 0,1900 Grm. der Krystalle gaben 0,4730 Grm. CO_2 u. 0,1720 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_2$:	Gefunden:	
C	67,60	67,66	67,88 %
H	9,86	10,04	10,06 „ .

Alle Resultate lassen keinen Zweifel, dass das bei der Destillation der Oxysäure erhaltene Produkt vollkommen identisch mit den Krystallen ist, welche bei der Oxydation des Alkoholoxydes mit Chromsäuremischung erhalten wurden.

Ferner wurde schon erwähnt, dass die krystallinische Substanz durch Aether, nach der Zugabe von Natriumcarbonat, extrahirt wurde. Dieser Umstand wies schon darauf hin, dass die Krystalle die Fähigkeit, durch kohlensaure Salze gesättigt zu werden, nicht besitzen, und folglich ihnen die Eigenschaft der Lactone zukommt. Daher wurde der Versuch unternommen, aus den Krystallen durch Sättigung mit Baryt- und Kalkhydrat die Baryt- und Kalksalze darzustellen.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen einer wässrigen Lösung der Krystalle mit Barythydrat dargestellt. Beim Abdampfen der Salzlösung auf dem Wasserbade findet eine Zersetzung statt, indem sich kohlensaures Baryum ausscheidet. Deshalb ist es erforderlich, die Lösung der Baryumverbindung über Schwefelsäure unter einer Glasglocke der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

Gleichzeitig wurde ein Barytsalz aus denjenigen Krystallen erhalten, welche bei der Destillation des nicht völlig gesättigten Glycerins mit Schwefelsäure resultirten.

Letzteres wie ersteres Salz gaben nach dem Trocknen im Exiccator bei der Analyse folgendes Resultat:

1. 0,3160 Grm. des Salzes gaben 0,1735 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,2305 Grm. des Salzes gaben 0,1315 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_8H_{15}O_3)_2Ba$:	Gefunden:	
		1.	2.
Ba	30,11	32,28	33,54 %.

In reinerer Qualität die Barytsalze zu erhalten misslang deshalb, weil sie sich nicht nur bei 100°, sondern auch m Exsiccator leicht unter Abspaltung des Lactons zersetzten.

In einem Falle wurden die Barytsalze z. B. bei 100° fünf Tage lang getrocknet. Eine in einem solchen Salze ausgeführte Baryumbestimmung gab mehr als 50% Baryum. In den Krystallformen genannter Baryumsalze ist kein Unterschied bemerkbar. Beide Salze stellen nach der Bestimmung des Herrn A. Lawrsky farblose, durchsichtige Nadeln vor, die zu strahlig-radialen Aggregaten geordnet sind. Im polarisirten Lichte zeigen sie eine directe Auslöschung und gehören demnach dem quadratischen, hexagonalen oder rhombischen System an. Das System der Krystalle zu bestimmen, war nicht möglich, da diese in gut ausgebildeten Formen nicht erhalten werden konnten. Demnach beweisen auch diese Resultate, dass der krystallinische Körper, welcher sich bei der Destillation des ungereinigten Glycerins mit Schwefelsäure bildet, seine Entstehung der ihm beigemengten β-Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure verdankt.

Das Kalksalz wurde durch Kochen einer wässrigen Lösung der Krystalle mit Kalkmilch gewonnen. Dieses Salz war amorph. Nach dem Trocknen im Exiccator gab es analysirt folgendes Resultat:

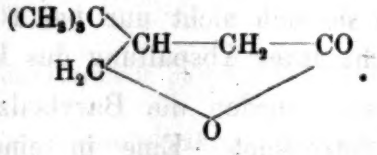
0,2820 Grm. des Salzes gaben 0,1150 Grm. $CaSO_4$.

	Berechnet für $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$:	Gefunden:
Ca	11,17	11,99 %.

Das Kaliumsalz zu analysiren, musste unterbleiben, da es sich, durch Sättigung der Krystalle mittelst Kalihydrat dargestellt, sehr zerfliesslich erwies.

Auf Grund aller angeführten Untersuchungsergebnisse kann der Schluss gezogen werden, dass der, bei der Destilla-

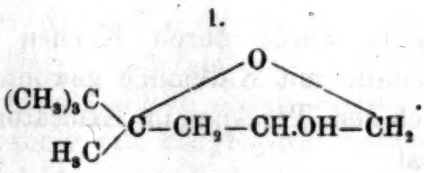
tion der Methyltertiärbutyläthylenmilchsäure mit Schwefelsäure, bei der Oxydation des Alkoholoxydes mit Chromsäuregemisch und endlich bei der Destillation des nicht völlig gereinigten Glycerins aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol mit Schwefelsäure erhaltene krystallinische Körper ein γ-Lacton von folgender Sturcturformel vorstellt:



Nachdem somit die Constitutionsformel für das Oxydationsprodukt aus dem Alkoholoxyd festgestellt ist, möge die Frage von der chemischen Structur des Alkoholoxydes selbst näher in's Auge gefasst werden.

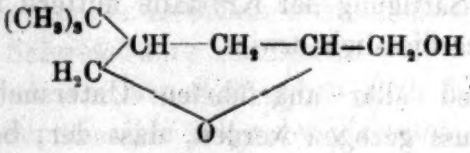
Es war bereits früher darauf hingewiesen worden, dass, falls die Bildung des Alkoholoxydes aus einem Glycerin, welches eine Hydroxylverbindung des Allylmethyltertiärbutylcarbinols vorstellt, durch Abspaltung von einem Molekül Wasser in Betracht gezogen wird, einige untersuchte physikalische Eigenschaften und chemische Umwandlungen des Alkoholoxydes es mehr wahrscheinlich machen, dem Alkoholoxyde folgende Structurformel zuzuertheilen:

1.

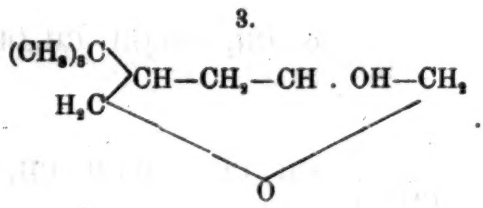


Der beschriebenen Beziehung des Alkoholoxydes zu Chromsäuregemisch gemäss sind für seine Constitution noch zwei folgende Formeln zulässig:

2.

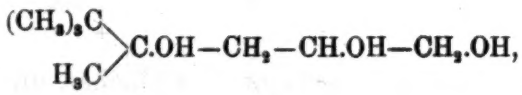


3.

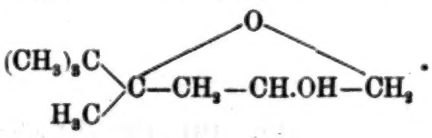


Den Structurformeln 1 und 2 nach erscheint es als Alkoholgammaoxyd, der Formel 3 gemäss als Alkoholdeltaoxyd. Bedenkt man aber, dass das vorliegende Alkoholoxyd nicht die Fähigkeit besitzt, sich zu hydratisiren und sich in das Glycerin zurückzuverwandeln, so gewinnt es sehr an Wahrscheinlichkeit, dass es ein Alkoholgammaoxyd von einer der oben erwähnten Structurformeln vorstellt. Welche von den zwei Formeln muss nun im gegebenen Falle die wahren Verhältnisse illustriren?

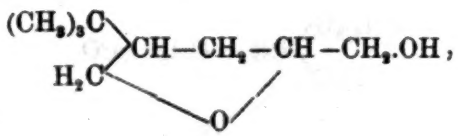
Wird nun die Structurformel des Glycerins, aus welchem das Alkoholoxyd gewonnen wurde, in's Auge gefasst und zwar:



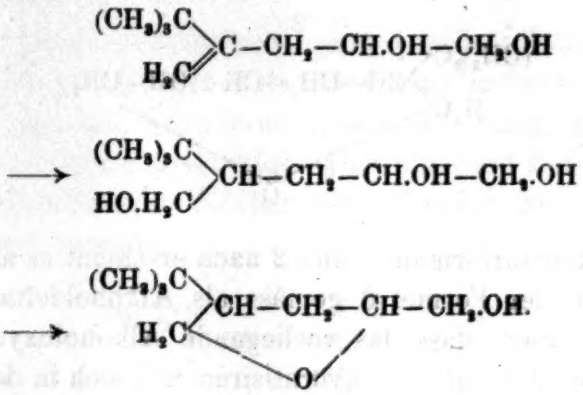
so erscheint es weniger gezwungen, für das Alkoholoxyd der Herkunft nach folgende Structurformel anzunehmen:



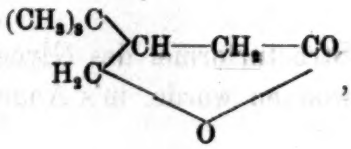
Angenommen, dem Alkoholoxyde käme die erste Structurformel zu:



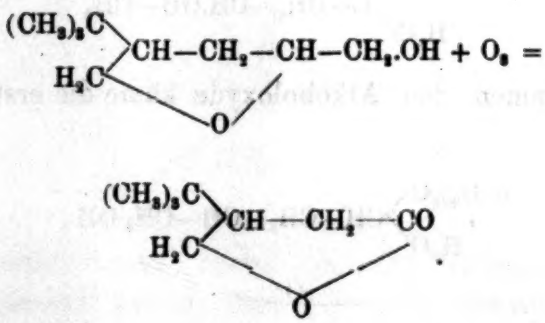
so müsste seine Bildung aus dem Glycerin von mitgetheilter Structur durch vorherige Bildung eines ungesättigten Glycols weitere Umlagerung dieses Glycols unter der hydratisirenden und dehydratisirenden Wirkung der Schwefelsäure erklärt werden. Die Reihenfolge dieser Umlagerungen erhellt aus folgender Zusammenstellung:



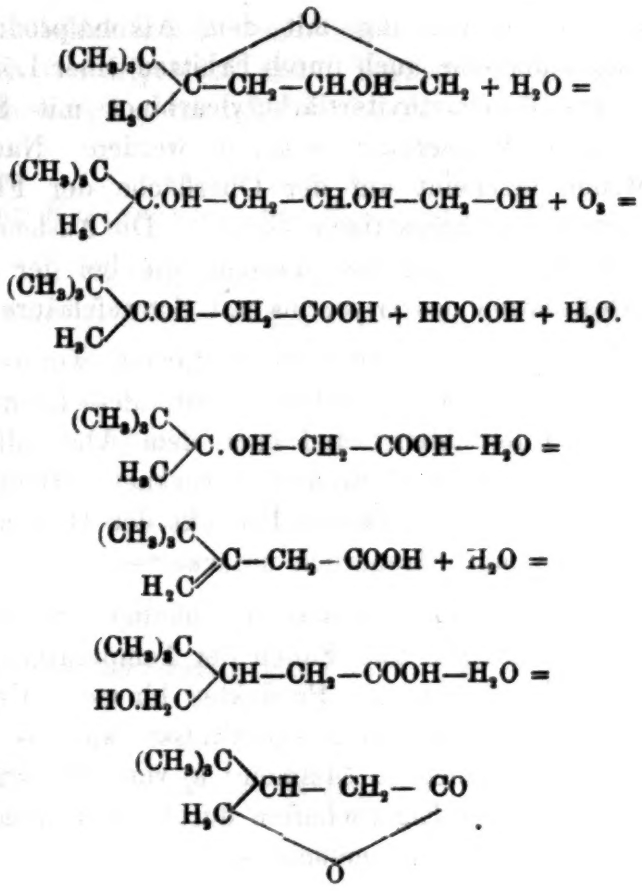
Wird aber die Bildung eines Lactons durch Oxydation aus dem Alkoholoxyde von der Constitution:



in Betracht gezogen, so erscheint es einfacher, die Constitution dieses Lactons mit der betrachteten 2. Formel für die Constitution dieses Alkoholoxydes in Einklang zu bringen, wie es aus der folgenden Gleichung für die Bildung des Lactons hervorgeht:



Die Bildung dieses Lactons aber aus dem Alkoholoxyde der ersten Formel müsste durch eine Reihe sehr complicirter Umwandlungen: Hydratation, Oxydation, Dehydratation, eine Hydratation und eine Dehydratation erklärt werden, wie solches aus der folgenden Reihe von Gleichungen ersichtlich ist:



Demgemäss ist aus allem Angeführten ersichtlich, dass für die Annahme, dem erhaltenen Alkoholoxyde die erste oder die zweite Constitutionsformel zuzuertheilen, gegenwärtig äusserst gewichtige factische und theoretische Gründe vorliegen, so dass bis jetzt keine endgültigen Vorzüge der einen wie der anderen Constitutionsformel formulirt werden können.

Oeliges, in Wasser unlösliches Produkt.

Früher wurde bereits darauf hingewiesen, dass diese in Wasser unlösliche, ölige Substanz ein Nebenprodukt der Reaction bei der Gewinnung der beschriebenen Alkoholoxyde vorstellt. Das Oel ist leichter als Wasser, ist gut in Alkohol und Aether löslich und besitzt einen schwachen harzigen Geruch.

Ausser der Gewinnung mit dem Alkoholprodukte zusammen, kann derselbe auch durch Erhitzen einer Lösung des Glycerins aus Allylmethyltertiärbutylcarbinol mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten werden. Nach einer halben Stunde erscheint auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Oelschicht von harzartigem Geruch. Die Ausbeute dieses öligen Produktes ist hier fast dieselbe wie bei der oben erwähnten Destillation des Glycerins mit Schwefelsäure.

Um die Natur dieses Oeles zu constatiren, wurde dasselbe zum Trocknen in trockenem Aether gelöst, diese Lösung durch ein trockenes Filter filtrirt und nach dem Abdestilliren des Aethers längere Zeit im Exsiccator getrocknet. Hierauf wurde das auf diese Weise getrocknete Produkt der Destillation bei gewöhnlichem Atmosphärendruck unterworfen.

Der Destillationsvorgang war von häufigen Siedeverzügen und plötzlichem Steigen und Fallen der Temperatur begleitet, was auf die Zersetzung des Produktes hinwies. Ungeachtet dieser ungünstigen Destillationsverhältnisse war es dennoch möglich, zwei Fractionen zu sammeln: a) von 200°—210° und b) 210°—220°, deren Eigenschaften durch die folgenden Verbrennungen zu erforschen versucht wurde:

1. 0,2150 Grm. der Subst. mit dem Siedepunkt 200°—210° gaben 0,5500 Grm. CO_2 und 0,2180 Grm. H_2O.

2. 0,2060 Grm. der Subst. mit dem Siedepunkt 210°—220° gaben 0,5255 Grm. CO_2 und 0,2080 Grm. H_2O.

	Berechnet für		
	$C_{18}H_{34}O_3$:	$C_{18}H_{36}O_4$:	$\{C_{18}H_{34}O_3+C_{18}H_{36}O_4\}$:
C	72,48	68,35	70,35 %
H	11,41	11,39	11,40 „.

	Gefunden:	
	1.	2.
C	69,76	69,57 %
H	11,26	11,21 „.

Die erhaltenen Resultate sind mit den Schlüssen in Einklang zu bringen, dass das analysirte Produkt ein Gemisch molekularer Mengen eines Aethers des Glycerins, welcher aus zwei Molekülen Glycerin unter Abspaltung von drei Molekülen

Wasser gebildet wurde, und eines Aethers, der aus zwei Molekülen des Glycerins unter Verlust von zwei Molekülen Wasser hervorging, vorstellt.

Der Essigsäureester des öligen Produktes.

Um die Ueberzeugung zu gewinnen, ob im erhaltenen Oele Hydroxylgruppen vorhanden sind, wurde 1 Grm. des Oeles mit 2 Grm. Essigsäureanhydrid im Einschlussrohre bei 100° im Verlaufe von 4 Tagen erhitzt. Das hier erhaltene Produkt wurde mit Wasser behandelt, mit Pottasche gesättigt und durch Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand anfangs im Exsiccator und alsdann bei 100° getrocknet.

Bei der Verbrennung wurde folgendes Resultat erhalten:

0,1685 Grm. der Substanz gaben 0,4280 Grm. CO_2 und 0,1590 Grm. H_2O.

		Berechnet für
	$C_{18}H_{34}O_2(O.C_2H_3O)_2$:	$\{C_{18}H_{34}O_2(O.C_2H_3O)_2 + C_{18}H_{32}O_2\}$:
C	66,00	68,76 %
H	10,00	10,60 „ .

	Gefunden:
C	69,27 %
H	10,48 „ .

Auch dieses Resultat deutet auf ein Gemenge eines Esters des Glycerins, welches aus 2 Mol. Glycerin unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser gebildet wird, mit einem Diacetylester des Aethers, der aus 2 Mol. Glycerin unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser gebildet worden ist, hin.

Erhitzen des Oeles mit Wasser.

Wegen der anhydridischen Eigenschaft des Oeles konnte erwartet werden, dass es sich unter dem Einfluss von Wasser, falls nicht vollständig, so doch theilweise hydratisiren würde. Demgemäss wurde ein Versuch, das Oel im zugeschmolzenen Rohre zu erhitzen, ausgeführt, wozu 2 Grm. Oel mit einer

grossen Menge Wasser anfangs auf 100° und alsdann auf 170° 6 Stunden lang der Einwirkung überlassen wurden. Die abermalige Erhitzung auf 170° wurde deshalb ausgeführt, weil nach dem ersten Erhitzen auf 100° keine merkliche Veränderung des Produktes verzeichnet werden konnte. Nach dem Oeffnen des Rohres wurde das Oel mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug durch ein trocknes Filter filtrirt und der Aether dann abdestillirt. Um sich zu überzeugen, ob im gegebenen Falle eine Hydratation erfolgt war, wurde der nach dem Verdampfen des Aethers erhaltene Rückstand mit Essigsäureanhydrid bei 100° im geschlossenen Rohre ungefähr 3×24 Stunden lang erhitzt. Das bei dieser Reaction abgeschiedene und wie vorher getrocknete Produkt gab bei der Verbrennung folgendes Resultat:

1. 0,1160 Grm. der Subst. gaben 0,2880 Grm. CO_2 und 0,1065 Grm. H_2O.

2. 0,1925 Grm. der Subst. gaben 0,4740 Grm. CO_2 und 0,1720 Grm. H_2O.

Berechnet für $(C_{18}H_{24}O_2(OC_2H_3O)_2$:

C	66,00 %
H	10,00 „.

Gefunden:

	1.	2.
C	67,71	67,15 %
H	10,20	9,92 „.

Aus diesen Resultaten ist ersichtlich, dass der grösste Theil des vollständigen Anhydrides des Glycerins unter dem Einflusse von Wasser hydratisirt worden war, und daher wurde hier ein Resultat erhalten, das dem Essigsäureester des Anhydrides, welches aus 2 Mol. des Glycerins unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser gebildet worden war, näher kommt, als es im vorhergehenden Falle geschah.

Oxydation des öligen Produktes.

In 60 Grm. Wasser wurden 3 Grm. Kaliumdichromat und 5 Grm. concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nach dem

Erkalten der Lösung wurden zu diesem Oxydationsgemische unter Umschütteln 2 Grm. Produkt hinzugegossen. Nach 24 Stunden konnte die Oxydation bei Zimmertemperatur als beendet betrachtet werden. Die Mischung wurde bis fast zur Trockne destillirt und das Destillat mit Aether extrahirt. Der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers gab eine Krystallisation, welche mit einem öligen Produkt gemischt war. Zur Trennung dieser Substanzen wurde der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei sich nur die Krystalle lösten. Die von dem Oele durch Filtration getrennte Lösung wurde auf's Neue mit Aether extrahirt. Die aus dem Aetherauszuge erhaltenen Krystalle stellten eine vollkommen einheitliche Substanz vor, sie schmolzen zwischen 95°—96° und erstarrten bei 80°—79° und erwiesen sich ihrer Krystallform nach vollkommen identisch mit dem vorherbeschriebenen Lacton, welches durch Oxydation des Alkoholoxydes erhalten worden war.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

12. Ueber das Nitril der Aminoessigsäure;

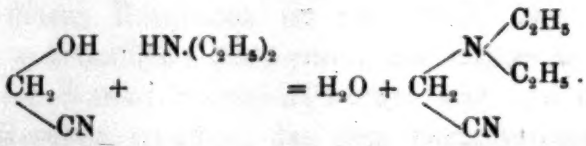
von

August Klages.

Aminoacetonitril ist von Curtius und Jay[1]) aus der Methylenverbindung durch Spaltung mit Salzsäure und Zersetzung des entstehenden Chlorhydrates mit Silberoxyd erhalten worden.

Aminoacetonitril lässt sich aber auch direct aus dem von Henry[2]) dargestellten Cyanhydrin des Formaldehyds, dem Glykolsäurenitril und Ammoniak bereiten. Es ist eine nur bei niederem Druck destillirbare Base von wenig ausgeprägtem Geruch.

Beständiger als das Aminoacetonitril sind die alkylirten Nitrile der Aminoessigsäure, die durch Condensation des Glykolsäurenitrils mit primären und secundären Basen sich leicht erhalten lassen. So liefert Diäthylamin beim Erwärmen mit Glykolsäurenitril auf dem Wasserbade in ausgezeichneter Ausbeute das Diäthylaminoessigsäurenitril, das ohne weitere Reinigung direct im Vacuum destillirt werden kann und fast ohne Vorlauf innerhalb eines Grades übergeht.

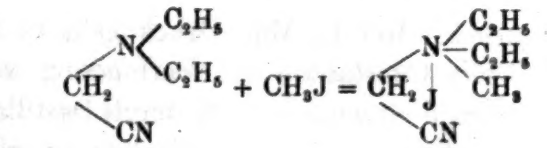


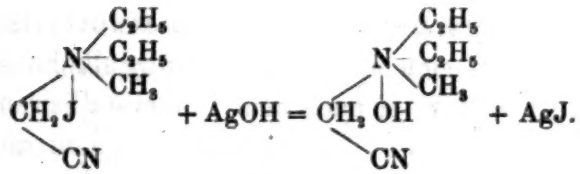
Die alkylirten Aminoacetonitrile sind Flüssigkeiten von ausgesprochen basischem Charakter, die Chlorhydrate, Pikrate und besonders charakteristische Golddoppelsalze liefern.

Mit Jodalkylen vereinigen sich die zweifach alkylirten Aminoacetonitrile direct zu Jodiden quaternärer Basen, aus denen sich mit Silberoxyd Nitrile der Betaïne gewinnen lassen:

---

[1]) Ber. 27, 59. [2]) Bull. [3] 4, 402.

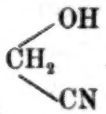




Die Nitrile sind beständige starke Basen, die gut krystallisirende Golddoppelsalze liefern.

Experimentelles.

Glykolsäurenitril,



Das Cyanhydrin wurde nach der Vorschrift von Henry[1]) aus Formaldehyd und wässriger Blausäure bereitet. Es ist ein im Vacuum unzersetzt siedendes farbloses Oel. Siedep. 103° bei 16 Mm. Ausbeute 70 % der Theorie.

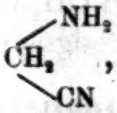
Die Molekulargewichtsbestimmung ergab, dass dem Nitril die einfache Formel zukommt.

0,3533 Grm. Glykolsäurenitril gaben, in 18,4 Grm. Aether gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0,67°; 0,2686 Grm. eine solche von 1,18°.

Berechnet für C_2H_3NO:	Gefunden:	
M = 57	60,5	60,4 %.

Bisweilen polymerisirt sich das Nitril schon nach einigen Tagen spontan zu einer festen Krystallmasse.

Aminoacetonitril,



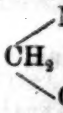
lässt sich durch Auflösen des Glykolsäurenitrils in bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak leicht gewinnen und bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols im Vacuum als ein wenig

[1]) Bull. [3] 4, 402.

gefärbtes Oel zurück. Bei 15 Mm. Druck geht es farblos bei etwa 58° über. Die Constanten der Verbindung werden mitgetheilt werden, sobald es gelungen ist, durch Destillation unter ganz niederem Druck reines Aminoacetonitril zu erhalten.

Das Chlorhydrat des Aminoacetonitrils, $CN.CH_2.NH_2.HCl$, scheidet sich auf Zusatz kalter alkoholischer Salzsäure direct ab und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 165°. Es ist wahrscheinlich mit dem von Curtius[1]) durch Spaltung des Methylenamidoacetonitrils erhaltenen Chlorhydrate identisch.

Phenylhydantoïnsäurenitril,



entsteht unter starker Erwärmung beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Phenylisocyanat und Aminoacetonitril. Die Krystallmasse wurde abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Glänzende Blättchen. Schmelzp. 165°. Leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol und Ligroïn.

0,1145 Grm. Substanz gaben 23 Ccm. N bei 10° und 756 Mm. B.

Berechnet für $C_9H_9N_3O$:	Gefunden:
N = 23,91	24,0 %.

Behandelt man das Chlorhydrat des Aminoacetonitrils in wässriger Lösung mit cyansaurem Kali und zieht nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade den Salzbrei mit Alkohol aus, so erhält man eine gut krystallisirende, niedrig schmelzende Verbindung, die wahrscheinlich Hydantoïnsäurenitril ist.

Als starke Base reagirt das Aminoacetonitril nach der Methode von Schotten-Baumann leicht mit Säurechloriden. Es resultiren Substanzen von der Art des Hippursäurenitrils, $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CN$, die durch Verseifung in die zugehörigen Acylaminoessigsäuren übergehen.

Benzoylaminoacetonitril (Hippursäurenitril),
$C_6H_5.CO.NH.CH_2.CN$,
entsteht aus Aminoacetonitril oder seinen Salzen durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge unter Eiskühlung.

[1]) Ber. 31, 2490.

Es fällt körnig oder fein krystallinisch aus und wird nach dem Abpressen auf Thon aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Glänzende Blättchen. Schmelzp. 144°, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Ligroïn.

0,1507 Grm. Substanz gaben 22,5 Ccm. N bei 13° und 761 Mm. B.

Berechnet für $C_9H_8N_2O$:	Gefunden:
N = 17,5	17,8 %.

Hippursäurenitril geht beim Abrauchen mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade in salzsauren Hippursäureester über, der durch Kalilauge leicht verseift wird. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die Hippursäure in den charakteristischen Nadeln vom Schmelzp. 189° aus.

Cinnamylaminoessigsäurenitril,

$C_6H_5.CH{=}CH.CO.NH.CH_2.CN$,

entsteht analog beim Schütteln von Aminoacetonitril mit Zimmtsäurechlorid und Natronlauge. Es ist nöthig, mit berechneten Mengen und einem geringen Ueberschuss von Alkali bei etwa 30° zu arbeiten, da das Säurechlorid leicht erstarrt und dann nicht genügend in Reaction treten kann. Das Zimmtsäurederivat, das in festen Massen ausfällt, wird alsdann abgesogen und mit verdünnter Sodalösung bei etwa 50° digerirt. Cinnamylaminoacetonitril krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättern, aus Methylalkohol in Nadeln. Schmelzp. 154°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Aether und Benzol.

0,0495 Grm. Substanz gaben 6,65 Ccm. N bei 17° und 750 Mm. B.

Berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
N = 15,05	15,4 %.

Löst man das Cinnamylaminoacetonitril in alkoholischer Salzsäure und verdampft den Alkohol auf dem Wasserbade, so erhält man ein Gemisch von Salmiak und Cinnamylaminoessigesterchlorhydrat, aus dem durch Neutralisiren mit Kalilauge sich der Cinnamylaminoessigester als schnell erstarrendes Oel abscheidet. Schmelzp. 108°, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Der Ester ist im Gegensatz zum Hippursäureäthylester gegen Alkali ziemlich beständig, geht jedoch beim Erwärmen

mit Alkali in Lösung. Aus der Lösung fällen verdünnte Säuren die

Cinnamylaminoessigsäure,

$C_6H_5.CH{=}CH.CO.NH.CH_2COOH$,

in glänzenden Blättchen aus. Die Säure ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus wässriger Lösung, je nach Concentration, in Blättchen oder langen farblosen Nadeln. Schmelzp. 193°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Alkohol und Eisessig.

0,1423 Grm. Substanz gaben 8,7 Ccm. N bei 18° und 751 Mm. B.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$:	Gefunden:
N = 6,8	6,98 %.

Methylenaminoacetonitril

Aminoacetonitrilchlorhydrat condensirt sich mit Formaldehyd in alkalischer Lösung (Pottasche) zu dem von Curtius und Jay entdeckten Methylenaminoacetonitril vom Schmelzp. 129°, das durch directe Vereinigung von Formaldehyd und Cyanammonium bei niederer Temperatur erhalten wurde. Condensirt man dagegen Aminoacetonitrilchlorhydrat in alkalischer Lösung mit Benzaldehyd, so erhält man eine Benzylidenverbindung, die weit niedriger etwa bei 72° schmilzt.

Dieser Befund regte die Frage an, ob dem Condensationsprodukte des Aminoacetonitrils mit Formaldehyd, vom Schmelzp. 129° nicht ein höheres Molekulargewicht zukomme. Da die Substanz, worauf schon Curtius hinwies[1]), in Aether und Benzol so gut wie unlöslich ist, so wurde die Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin und in siedendem Chloroform ausgeführt:

Molekulargewichtsbestimmung durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Lösung in 18,66 Grm. Naphtalin.

Angewandte Substanz	Gefrierp. des Naphtalins	Gefrierp. der Lösung	Erniedrigung des Gefrierp.
0,1765 Grm.	4,47°	4,03°	0,44°
0,3420 Grm.	4,47°	3,58°	0,89°

Berechnet für $C_6H_8N_4$: $M = 136$. Gefunden: 148, 142.

[1]) A. a. O.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erhöhung des Siedepunktes einer Lösung in 60,8 Grm. Chloroform.

Angewandte Substanz	Siedep. des Chloroforms	Siedep. der Lösung	Erhöhung des Siedep.
0,1991 Grm.	1,212°	1,30°	1,088°
0,3316 Grm.	1,212°	1,355°	0,143°
0,4504 Grm.	1,212°	1,395°	0,183°

Berechnet für $C_6H_8N_4$: $M = 136$. Gefunden: 136, 139, 148.

Die Bestimmungen sprechen dafür, dass dem Methylenaminoacetonitril vom Schmelzp. 129° die doppelte Molekulargrösse zukommt und ihm vielleicht ein dimolekulares Aminoacetonitril zu Grunde liegt. Hervorheben möchte ich noch, dass es unter abgeänderten Bedingungen nach der Methode von Curtius und Jay gelingt, eine Substanz von der Zusammensetzung des Methylenaminoacetonitrils zu erhalten, die bei 82°—83° schmilzt und mit der bisher beobachteten vom Schmelzp. 129° isomer zu sein scheint. Die Substanz gab bei der Analyse:

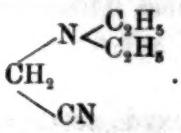
0,1293 Grm. Substanz gaben 46,2 Ccm. N bei 19° und 763 Mm. B.

Berechnet für $C_3H_4N_2$:	Gefunden:
N = 41,2	41,2 %.

Sie spaltet beim Erhitzen mit 90proc. Schwefelsäure Formaldehyd ab, giebt beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure Aethylal und liefert mit alkoholischer Salzsäure in der Kälte ein Chlorhydrat vom Schmelzp. 165°. Sie kann aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt werden. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich die Substanz im Gegensatz zum Methylenaminoacetonitril kanariengelb.

Es bleibt festzustellen, auf welche Ursachen die Isomerie der beiden Substanzen zurückzuführen ist. Herr Geheimrath Curtius hat mir in freundlichster Weise gestattet, die Untersuchung in diesem Sinne aufzunehmen.

Diäthylaminoessigsäurenitril,



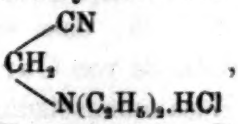
1 Mol. (20 Grm.) Glykolsäurenitril wird mit 1 Mol. (36 Grm.) Diäthylamin unter Rückfluss 6 Stunden lang auf

dem Wasserbade erwärmt. Das Reactionsprodukt wird mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und im Vacuum destillirt. Diäthylaminoacetonitril siedet bei 70°—71° bei 24 Mm. Ausbeute 36 Grm. Es ist eine farblose, campherartig riechende Flüssigkeit, die mit Salzsäuregas ein gut krystallisirendes Chlorhydrat liefert. Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz einer 10 procent. Goldlösung ölig aus und erstarrt nach einiger Zeit. Mit Platinchlorid entsteht ein leicht lösliches Platinsalz.

0,1256 Grm. Substanz gaben 26,5 Ccm. N bei 10° und 756 Mm. B.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2$:	Gefunden:
N = 25,0	25,1 %.

Das Chlorhydrat der Base,

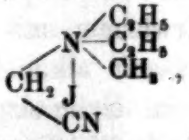


fällt direct aus beim Versetzen der Base mit kalter alkoholischer Salzsäure. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen, atlasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 192°.

0,095 Grm. Substanz gaben 0,0947 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_6H_{12}N_2$.HCl:	Gefunden:
Cl = 23,9	24,6 %.

Das Jodmethylat des Diäthylaminoacetonitrils,

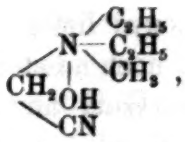


entsteht bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man äquimolekulare Mengen Diäthylaminoacetonitril (5 Grm.) und Jodmethyl (8 Grm.) 24 Stunden lang stehen lässt. Der Krystallbrei wurde abgepresst und mit trockenem Aether ausgewaschen. Das Jodmethylat krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 205°. Es ist recht beständig und wird nach stundenlangem Kochen mit concentrirter Salzsäure unverändert zurückgewonnen. In Wasser ist es leicht löslich.

0,1204 Grm. Substanz gaben 0,1094 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_7H_{15}N_2J$:	Gefunden:
J = 50,00	50,23 %.

Mit feuchtem Silberoxyd setzt sich das Jodmethylat in der Kälte sehr leicht um und liefert eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, aus der sich die quaternäre Base



beim Eindampfen als ein Syrup abscheidet, der Neigung zur Krystallisation zeigt.

Die Base hat die Eigenschaft, geringe Mengen Silber in Lösung zu halten, die sich beim Eindampfen allmählich ausschieden. Es wurde die Menge des gelösten Silbers als Chlorsilber bestimmt und gefunden, dass dieselbe verhältnissmässig gering ist. Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese geringe Menge salzartig gebunden ist und einem Betaïn angehört, das durch Verseifung entstanden ist.

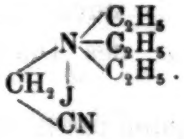
Das Nitril des Methyldiäthylbetaïns

wurde durch das Golddoppelsalz charakterisirt, das sich beim Versetzen des salzsauren Salzes mit Goldchloridlösung direct in Blättchen abschied. Das Aurat wurde aus Wasser, in welchem es in der Wärme leicht löslich ist, umkrystallisirt. Schmelzp. 99°—100°.

0,1748 Grm. Substanz gaben 9 Ccm. N bei 17° und 756 Mm. B.
0,236 Grm. Substanz gaben 0,099 Grm Au.

Berechnet für $C_7H_{15}N_2Cl.AuCl_3$:	Gefunden:
N = 5,99	5,94 %
Au = 42,27	42,0 „.

Jodäthylat des Diäthylaminoacetonitrils,



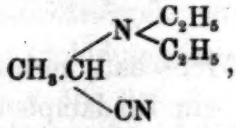
Die Addition erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam. Leicht gelingt dieselbe bei erhöhter Temperatur. 8 Grm. Diäthylaminoacetonitril und 14 Grm. Jodäthyl wurden im Einschlussrohre auf etwa 80°—90° erhitzt. Nach 6 Stunden war die Flüssigkeit vollkommen erstarrt. Das Produkt wurde mit Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. 179°. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether.

0,1088 Grm. Substanz gaben 0,0948 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_8H_{17}N_2J$:	Gefunden:
J = 47,39	46,78 %.

Mit feuchtem Silberoxyd liefert das Jodäthylat eine starke Base, deren Untersuchung noch aussteht. Die Base liefert ein gut krystallisirendes Pikrat, ein Gold- und ein Quecksilberdoppelsalz.

α-Diäthylaminopropionsäurenitril,



entsteht aus α-Milchsäurenitril[1]) und Diäthylamin. Molekulare Mengen der Substanzen reagiren bei Zimmertemperatur unter lebhafter Erwärmung. Es tritt Trübung und Auscheidung von Wasser ein. Zur Beendigung der Reaction wird noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Glaubersalz getrocknet und das Oel im Vacuum destillirt. Siedep. 81° bei 27 Mm. Spec. Gew. 0,857 16°/4°. Die Ausbeute beträgt etwa 80%.

Diäthylaminopropionitril ist eine farblose, campherartig riechende Flüssigkeit. Mit Goldchlorid liefert das Nitril in salzsaurer Lösung ein ölig ausfallendes, nach einigen Minuten zu Nadeln erstarrendes Golddoppelsalz vom Schmelzp. 126°. Das Pikrat schmilzt bei 102°. Das Hydrochlorat ist leicht löslich.

0,210 Grm. Substanz gaben 22,2 Ccm. N bei 13° und 750 Mm. B.
0,1896 Grm. Substanz gaben 0,4628 Grm. CO_2 u. 0,1984 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_{14}N_2$:	Gefunden:
C = 66,66	66,57 %
H = 11,11	11,73 „
N = 22,2	22,2 „.

Das Golddoppelsalz wurde durch Versetzen einer eiskalten salzsauren Lösung des Diäthylaminopropionitrils mit Goldchlorid erhalten.

0,1257 Grm. Substanz gaben 0,0533 Grm. Au.

Berechnet für $(C_7H_{14}N_2HCl).AuCl_3$:	Gefunden:
Au = 42,37	42,4 %.

Das Jodmethylat des Diäthylaminopropionitrils entsteht beim Erwärmen molekularer Mengen von Jodmethyl und Diäthylaminopropionitril auf dem Wasserbade. Schmelzp. 212° unter Zersetzung.

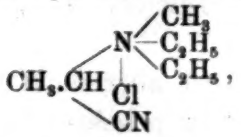
0,2666 Grm. Substanz gaben 0,2330 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_8H_{15}N_2J$:	Gefunden:
J = 47,39	47,22 %.

[1]) Zeitschrift f. Chem. 1867, 660. Das Milchsäurenitril, das nach den Angaben der Litteratur bei 182°—184° nicht ganz unzersetzt siedet, destillirt im Vacuum bei 102° unter 30 Mm. Druck ohne Zersetzung.

Beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd entsteht eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Dieselbe enthält etwas Silber gelöst, das durch Ausfällen mit Salzsäure entfernt wurde. Die salzsaure Lösung liefert beim Eindampfen ein krystallisirendes, leicht lösliches

Chlorhydrat der Base,



das ein Golddoppelsalz vom Schmelzp. 109°—110° liefert.

0,1592 Grm. Substanz gaben 8,3 Ccm. N bei 19° und 756 Mm. B.
0,212 Grm. Substanz gaben 0,0851 Grm. Au.

Berechnet für $(C_8H_{15}N_2Cl)AuCl_3$:	Gefunden:
N = 5,83	5,88 %
Au = 41,04	40,2 „.

Ich bin Herrn Dr. Heinrich Rechnitz, welcher mich bei der Ausführung der beschriebenen Versuche unterstützt hat, zu bestem Danke verpflichtet.

Ueber die Reduction der primären Dinitrokohlenwasserstoffe mit Aluminiumamalgam;

von

Giacomo Ponzio.

Man nimmt gewöhnlich an, dass sich bei der Reduction der primären Dinitrokohlenwasserstoffe, $R.CH(N_2O_4)$, mit Zinn und Salzsäure der Aldehyd von derselben Anzahl Kohlenstoffatome, wie die Dinitroverbindung, und Hydroxylamin bilden:

$$R.CH(N_2O_4) + 4H_2 = R.CHO + 2NH_2OH + H_2O,$$

die auf einander wirkend Anlass zur Bildung der entsprechenden Säure und Ammoniak geben:

$$R.CHO + NH_2OH = R.COOH + NH_3;$$

und wirklich sind diese in verschiedenen Fällen als Produkte festgestellt worden.

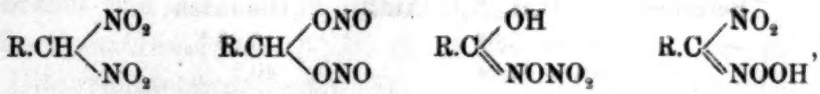
So erhiet ter Meer[1]) Essigsäure aus Dinitroäthan; Chancel[2]) Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure aus

[1]) Ann. Chem. 181, 9 (1876). [2]) Compt. rend. 94, 399 (1882).

Dinitrobutan, Dinitropentan und Dinitrohexan; und endlich Worstall[1]) Octylsäure und Nonylsäure aus Dinitrooctan und Dinitrononan.

Im Gegentheil erhielt ich kürzlich in ähnlicher Weise durch Reduction des Phenyldinitromethans[2]) Benzaldehyd, dessen Auftreten man jedoch durch die geringe Oxydirbarkeit dieses Aldehyds im Vergleiche zu denen der aliphatischen Reihe, erklären kann.

Dieses Verhalten wirft aber nicht viel Licht auf die Constitution der sogenannten primären Dinitrokohlenwasserstoffe; jedoch geht daraus hervor, dass die bis jetzt von ter Meer[3]), Chancel[4]), Meyer[5]) und Nef[6]) vorgeschlagenen Structurformeln:



nicht sehr wahrscheinlich sind.

Ich dachte, dass durch die Reduction in neutraler Lösung mit Aluminiumamalgam zur Frage der Konstitution der primären Dinitrokohlenwasserstoffe ein nützlicher Beitrag zu liefern sei, und aus den erhaltenen Resultaten, welche ich hier mittheile, geht hervor, dass unter diesen Bedingungen sich immer, ausser Ammoniak, das primäre Amin mit der gleichen Kohlenstoffatomzahl der Dinitroverbindung bildet.

Da ich dann beim Dinitrononan auch Nonylaldoxim vorfand, so ist es möglich, dass dieses ein Nebenprodukt der Reduction des Dinitrokohlenwasserstoffs zu Amin sei.

Es scheint deshalb, dass bei den primären Dinitrokohlenwasserstoffen, $R.CH(N_2O_4)$, nur ein Stickstoffatom direct an Kohlenstoff gebunden ist, welches mit den Resultaten einer meiner letzteren Arbeiten über Phenyldinitromethan, $C_6H_5.CH(N_2O_4)$, übereinstimmt, welche Resultate mich schliessen liessen, dass in ihm nur eine Nitrogruppe, und dass wenigstens ein Sauerstoffatom direct an Kohlenstoff gebunden sei.

---

[1]) Am. Chem. Journ. **20**, 211, 214 (1898).
[2]) Gazz. Chim. Ital. **31**, II, 133 (1901).
[3]) Ann. Chem. **181**, 1 (1876).
[4]) Compt. rend. **86**, 1407 (1878).
[5]) Lehrbuch I, 633 (1893). [6]) Ann. Chem. **280**, 282 (1894).

In jedem Falle steht fest, dass die Monoamine sowohl Endprodukte der Reduction der Mononitro-, als auch der primären Dinitrokohlenwasserstoffe sind.

Bei den Mononitrokohlenwasserstoffen erhält man als Zwischenprodukte die Alkylhydroxylamine:[1])

$$R.CH_2(NO_2) \longrightarrow RCH_2.NHOH \longrightarrow R.CH_2NH_2,$$

bei den Dinitrokohlenwasserstoffe bilden sich dagegen die entsprechenden Aldoxime:

$$R.CH(N_2O_4) \longrightarrow RCH.NOH \longrightarrow R.CH_2NH_2.$$

Dinitropropan, $CH_3.CH_2.CH(N_2O_4)$.

5 Grm. Dinitropropan, in Aether gelöst, wurden langsam auf 20 Grm. Aluminiumamalgam, mit einer Schicht Aether überdeckt, gegossen. Die Reduction geht von selbst von statten, und wird bald so energisch, dass es nöthig wird, mit Wasser zu kühlen. Ist dieselbe vollständig, so destillirt man den Aether ab, mit welchem auch das Ammoniak, Propionaldehyd und Propylamin übergehen. — Durch Ausschütteln des Aethers mit verdünnter Salzsäure und Eindampfen der sauren Lösung im Wasserbade erhält man ein Gemisch von Ammoniumchlorid und Propylaminchlorhydrat, aus welcher Mischung man ersteres durch wiederholtes Behandeln mit absolutem Alkohol isolirt.

	Berechnet für NH_4Cl:	Gefunden:
Cl	66,35	66,50 %.

Das Propylaminchlorhydrat, $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$, HCl, behandelt man mit Platintetrachlorid und das erhaltene Chlorplatinat wird aus Wasser umkrystallisirt.

	Berechnet für $(C_3H_9N, HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	37,00	36,94 %.

Im Aether bleibt der Propionaldehyd, $CH_3.CH_2.CHO$, zurück, welcher mittelst der Fischer'schen Reaction[2]), durch Behandeln mit Phenylhydrazin und Umwandlung des so erhaltenen Hydrazons in Skatol (durch Erhitzen mit Zinkchlorid in Oelbade bei 130°—150°) erkannt wurde.

---

[1]) Meyer, Ber. 24, 3528 (1891).
[2]) Ber. 22, 104 (1889).

Dinitrononan, $CH_3.(CH_2)_7.CH(N_2O_4)$.

Man reducirt wie im vorhergehenden Falle, destillirt den Aether ab, mit welchem Ammoniak übergeht, und den Rückstand unterwirft man der Destillation mit Wasserdampf. Der flüchtige Theil besteht aus Nonylamin und Nonylaldoxim; beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure löst sich das Amin, während das Oxim fest wird, welches man durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol reinigen kann.

Das auf diese Weise erhaltene Nonylaldoxim, $CH_3.(CH_2)_7.CH{:}NOH$, findet sich bis jetzt noch nicht in der chemischen Litteratur beschrieben; es bildet weisse, glänzende Blättchen, welche bei 63° schmelzen, mit Wasserdampf flüchtig und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

	Berechnet für $C_9H_{19}NO$:	Gefunden:
C	68,79	68,98 %
H	12,10	12,45 „
N	8,91	8,90 „.

Die salzsaure Lösung, auf dem Wasserbade eingedampft, hinterlässt als Rückstand nur Nonylaminchlorhydrat, $CH_3.(CH_2)_7.CH_2NH_2$, HCl, welches in das entsprechende Chlorplatinat umgewandelt wurde; es krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen.

	Berechnet für $(C_9H_{21}N, HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
C	31,09	30,81 %
H	6,33	6,53 „
N	4,03	3,70 „
Pt	28,03	27,91 „.

Phenyldinitromethan, $C_6H_5.CH(N_2O_4)$.

Dieser Dinitrokohlenwasserstoff, wie die vorhergehenden reducirt, giebt Ammoniak und Benzylamin, welches man durch Dampfdestillation isolirt und in Chlorhydrat, $C_6H_5.CH_2NH_2$, HCl, umwandelt. Letzteres, durch seine Löslichkeit in absolutem Alkohol von Ammoniumchlorid getrennt, wurde mit Platinchlorid behandelt und das so erhaltene Chlorplatinat aus Wasser umkrystallisirt.

	Berechnet für $(C_7H_9N, HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	31,19	30,91 %.

Turin, Universitätslaboratorium.

Synthesen unter Einwirkung von Zinkchlorid in der hydroaromatischen Reihe;

von

J. Kondakow.

(Aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Dorpat.)

Durch meine Untersuchungen über die Synthese in der Olefinreihe wurde festgestellt, dass die Aethylenkohlenwasserstoffe, welche ein tertiäres Kohlenstoffatom bei der Doppelbindung haben, sich in Gegenwart von Zinkchlorid mit organischen Säuren verbinden und Ester bilden; wenn dieselben Chloranhydride tertiärer Alkohole addiren, so bilden sie Chloranhydride tertiärer Alkohole von höherer Zusammengesetztheit.

Dieses Verhalten der Olefine verfolgend, sprach ich damals die Voraussetzung aus, dass „. . . das Zinkchlorid zur Entdeckung des tertiären Kohlenstoffatoms bei der Doppelbindung dienen kann . . .“

Auf diese Zulassung gestützt, konnte man erwarten, dass die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, welche eine Doppelbindung im Ringe, und noch vielmehr die, welche eine solche in der Seitenkette haben, in Betracht ihrer zweifellosen Aehnlicheit mit den Olefinen, in ähnlicher Weise unter oben angeführter Bedingung reagiren werden.

Aus der Zahl der Kohlenwasserstoffe der ersten Gruppe wurden in ihrem Verhalten zu der erwähnten Reaction das Menthomenthen und Carvomenthen geprüft, es sind dieses Kohlenwasserstoffe, welche fraglos die Doppelbindung im Ringe haben und in ihrer grössten Menge aus Isomeren mit dem tertiären Kohlenstoffatom bei der Doppelbindung bestehen.

Eine geringe Beimengung im Carvomenthen vom Isomeren mit der Doppelbindung bei dem secundären Kohlenwasserstoffatom ist zweifellos nach den Untersuchungen von Kondakow und Lutschinin[1]) vorhanden, welche die Nicht-Einheitlichkeit dieses Kohlenwasserstoffs nachgewiesen haben.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 60, 274—277.

Was die von Wagner[1]) gefolgerte Beimengung des Kohlenwasserstoffs von derselben Constitution im Menthomenthen anbelangt, so findet diese Folgerung weder eine Bestätigung durch positive Thatsachen, noch durch die Untersuchung von Tolloczko[2]), endlich auch nicht durch den ungewöhnlich constanten Siedepunkt des Menthomenthens.[3])

Diese Folgerung wird bis jetzt nur dadurch gerechtfertigt, dass das Menthylchlorid, aus welchem gewöhnlich das Menthomenthen erhalten wird, als Gemisch zweier Chloride erscheint, wie es zuerst Kondakow[4]) zeigte und wie es in der Folge durch Slawinsky[5]) und Kursanoff[6]) bestätigt wurde, welche in genügend reiner Form das secundäre Menthylchlorid abgeschieden haben, das im Uebrigen vor ihnen von Berkenheim[7]) erhalten war. Solch' ein Gemenge von Chloriden kann aber beim Abspalten von Chlorwasserstoff nach der bekannten Gesetzmässigkeit zwei Menthomenthene geben, von denen das eine das gleiche mit einem der Isomeren des Carvomenthens sein wird. Folglich wird das Menthomenthen und das Carvomenthen aus einem Gemisch folgender dreier Kohlenwasserstoffe bestehen, von welchem das Isomere II so-

---

[1]) Ber. 26, 2270.

[2]) Journ. russ. chem. Ges. 29, 39. Das Menthen von Tolloczko scheint mit Menthan verunreinigt gewesen zu sein.

[3]) Es stehen noch Isomere mit einer Doppelbindung in der Seitenkette zu erwarten, Δ, Δ_4; durch mein Verfahren können sie nicht entdeckt werden.

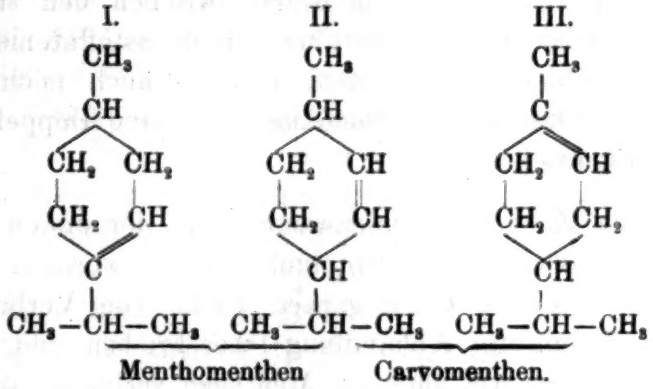
[4]) Ber. 28, 1618 (1895). Kursanoff stellt in seinen Abhandlungen die Geschichte dieser Frage nicht in der Reihenfolge dar. Nach Berkenheim zeigte vor den anderen Kondakow, dass das Menthylchlorid aus einem Gemisch von Chloriden besteht, in welchem das eine tertiäre von Alkalien leichter, das andere secundäre schwerer zerlegt wird. Derselbe constatirte es in der Folge auch bei den Chloranhydriden, Bromanhydriden und Jodanhydriden der anderen Alkohole und nahm sie als Allgemeinregel an. Daher irrt sich Kursanoff, wenn er sagt: „Kondakoff und Lutschinin sind der Ansicht, dass bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Menthol Isomerisation bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet und kein secundäres, sondern ein tertiäres Jodid entsteht."

[5]) Journ. russ. chem. Ges. 29, 118.

[6]) Das. 33, 289 (2); Ann. Chem. 318, 327.

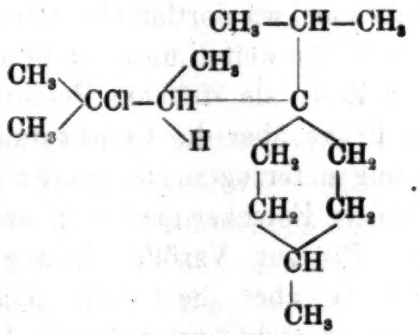
[7]) Ber. 25, 686; Journ. russ. chem. Ges. 24, 179.

wohl im Menthomenthen, als auch im Carvomenthen in geringer Beimengung enthalten ist.



Versuche, zu diesen Menthenen unter Einwirkung von Zinkchlorid Essigsäure zu addiren, verliefen resultatlos, weitere Versuche, das Menthylchlorid zum Menthomenthen unter gleichen Bedingungen zu addiren, hatten nur theilweisen Erfolg. So gab ein Gemisch von 30,0 Grm. Menthen und 40,0 Grm. Menthylchlorid, welchem 4 Grm. Zinkchlorid hinzugefügt waren, nachdem es fast 3 Jahre im eingeschmolzenen Rohre gelegen hatte, annähernd 30,0 Grm. Dimenthen mit Chlorwasserstoffdimenthen.

In analoger Weise addirt sich das tertiäre Menthylchlorid (aus Menthen und Chlorwasserstoff) zum Trimethyläthylen und giebt ein tertiäres Chlorid, obgleich dessen Constitution noch nicht bestätigt ist, aber nach bekannten Analogen in der Fettreihe zu schliessen, von folgendem Bau:



Zur weiteren Prüfung der angeführten Behauptung wurden in den Kreis unserer Untersuchungen noch andere hydroaromatische Kohlenwasserstoffe hineingezogen, erstens solche,

welche eine Doppelbindung bei dem secundär-secundären Kohlenstoffatom im Ringe haben, dann zweitens solche, welche ausser der Doppelbindung im Ringe zwischen den secundär-secundären oder secundär-tertiären Kohlenstoffatomen noch eine Diagonalbindung enthalten, drittens auch noch solche, die mit oder ohne Diagonalbindung noch eine Doppelbindung in der Seitenkette besitzen.

Aus der Zahl der Kohlenwasserstoffe der ersten Gruppe war von uns das Tetrahydrotoluol gewählt worden, welches uns zur Darstellung einer ganzen Reihe von Verbindungen diente, die in unserer Abhandlung[1]) beschrieben sind. Dieser Kohlenwasserstoff wie auch die Menthene verbinden sich überhaupt nicht mit organischen Säuren in Gegenwart von Zinkchlorid.

Aus der zweiten Gruppe der Kohlenwasserstoffe wählten wir das Camphen und Fenchen aus, Kohlenwasserstoffe, deren Constitution beim Anfange unserer Arbeit als völlig festgestellt galt, bei ihnen wurde die Gegenwart einer Doppelbindung im Ringe oder zwischen den bisecundären Kohlenstoffatomen (Camphen) oder zwischen den secundär-tertiären Kohlenstoffatomen (Fenchen) angenommen. Unsere Untersuchungen, welche gar nicht übereinstimmende Ergebnisse mit dieser Anschauung über die Constitution des Camphens und Fenchens gaben, waren schon im Mai vorigen Jahres fertig, zu meinem Bedauern konnten sie nicht rechtzeitig veröffentlicht werden, weil sich die Formalitäten mit dem deutschen Reichspatentamt verzögerten und wir dorthin eine Patentbeanspruchung eingeschickt hatten für die weiter unten zu beschreibenden Substanzen. In dieser Zeit, als sich die Patentformalitäten hinzogen, wurde die Frage über die Constitution des Camphens einer Durcharbeitung unterzogen und schritt dabei bemerkbar fort, und führte andere Forscher gerade zu analogen Schlüssen wie die unsrigen. Bis zur Veröffentlichung unserer Arbeit befand sich die Frage über die Constitution des Camphens und Fenchens in dieser nicht entschiedenen Lage.

[1]) Dies. Journ. [2] 61, 477.

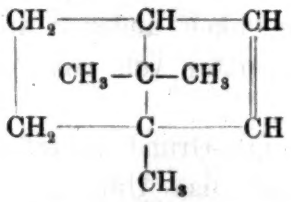
Ueber die Camphene.

Auf Grund der zahlreichen alten und neuen Untersuchungen über das Camphen wird angenommen, dass die Constitution desselben in directem Zusammenhang mit dem Bau des Camphers, des Borneols und in naher Beziehung mit dem des Pinens steht. Von den vielen, zu verschiedenen Zeiten vorgeschlagenen Formeln für den Campher richtete sich die Aufmerksamkeit der Forscher besonders auf die Formeln von Kekulé, Haller, Kanonnikoff, Tiemann und auf die zwei Formeln von Bredt; von letzteren wird gegenwärtig fast von allen Forschern die im Jahre 1893 vorgeschlagene Formel allgemein angenommen.

Der secundäre Alkohol, welcher bei der Reduction des Camphers erhalten wird (Berthelot, Baubigny, Haller, Kachler, Montgolfier, Jackson-Menckl, Immendorff, Wallach, Beckmann u. a.), wird das künstliche Borneol darstellen, das zur Darstellung der Camphene diente und noch dient.

Ihrerseits werden die Camphene, übergeführt in das Isoborneol und die Pinene in das Borneol oder Chlorwasserstoffpinen, welches jetzt als Bornylchlorid (?) angenommen wird, zur Gewinnung desselben Camphens angewandt.

Nachdem Bredt[1]) den Bau für den Campher festgestellt hatte, schlug er für das Camphen die Formel



vor, welche von Niemand bestritten wurde, sogar nicht bis zur letzten Zeit, weil von Niemandem die Möglichkeit einer Isomerisation der für seine Darstellung gebrauchten Haloïdanhydride des Borneols vermuthet wurde; die Vermuthung wurde auch nach der Entdeckung und Untersuchung des von Bertram und Walbaum gefundenen, dem Borneol isomeren Alkohol Isoborneol ausgesprochen.

---

[1]) Ber. 1893, 3047.

Die Möglichkeit solcher Umwandlung in der Borneolreihe trat nur dann hervor, als es uns gelang Umwandlungen ähnlicher Art bei anderen secundären hydroaromatischen Alkoholen genau zu verfolgen.

Schon im Jahre 1895, als ich die Ergebnisse über die Umwandlung der Derivate des secundären Menthols in tertiäre veröffentlichte, wies ich auf die damals bekannten analogen Fälle in der Fettreihe hin, und sprach Folgendes in Bezug auf die secundären hydroaromatischen Alkohole aus: „Da dieses nun der Fall ist, liessen sich auch für andere ähnliche Fälle, statt secundärer, tertiäre Produkte erwarten. . . .“[1]) Dieselbe Voraussetzung wurde im Jahre 1897 in diesem Journal in der Bemerkung „Ueber einen neuen Fall von Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon“ ausgesprochen.

Darauf wurde in der von mir zusammen mit Lutschinin am 15./27. Juni 1897 veröffentlichten Abhandlung, die oben angeführte Behauptung durch die Derivate des Carvomenthens definitiv bestätigt, wobei noch hinzugefügt war, dass dasselbe beim Fenchylalkohol zu erwarten sei, der dem Borneol so ähnlich ist. Alle diese unseren Annahmen wurden auf das beste durch unsere späteren Untersuchungen bewiesen. Folglich ist aus der oben angeführten Hinweisung mit zweifelloser Klarheit ersichtlich, dass von uns nicht nur vor allen anderen die Isomerisation der Derivate einiger secundärer hydroaromatischer Alkohole zu tertiären festgesetzt wurde, sondern es wurde auch die Möglichkeit anderer analoger Fälle vorausgesagt, wie es auch später von uns und anderen Forschern bewiesen wurde.

Alles dieses gab uns Grund darauf zu rechnen, dass nach bestehender Gewohnheit das Untersuchungsvorrecht bei der weiteren Bearbeitung der Frage gesichert sei. Anderer Ansicht schienen Wagner und Brickner zu sein, als sie im Jahre 1899 ihre Arbeit unter dem Titel: „Ueber die Beziehung der Pinenhaloïdhydrate zu den Haloïdanhydriden des Borneols“[2]) veröffentlichten, wo wir gerade unsere Untersuchung ausführten; diese Arbeit ist nicht nur ihrer Idee nach, sondern auch in vielen Einzelheiten unserer Arbeit analog

[1]) Ber. 28, 1621. [2]) Das. 32, 2302.

ausgeführt. In ihr beschreiben Wagner und Brickner Ergebnisse, welche feststellen, dass die Haloïdanhydride des Borneols nicht dem Borneol — dem secundären Alkohol, sondern dem Isoborneol — dem tertiären Alkohol entsprechen, wobei sie nicht mit einem Worte verlauten, dass die von ihnen gewonnenen Thatsachen zu der Kategorie der von uns gefundenen gehören, die von uns veröffentlichten vervollständigen und die von uns zuerst ausgesprochene oben angeführte Behauptung bestätigen. Dass es sich so verhält, ist aus dem Vergleich unserer zweiten Abhandlung mit der von Wagner und Brickner ersichtlich, welche letztere $1^1/_2$ Monate später zum Druck eingelaufen ist als unsere. Dieses giebt uns das Recht zu hoffen, dass sowohl Wagner selbst, als auch die anderen Forscher für uns das Prioritätsrecht über die Feststellung der Isomerisation secundärer hydroaromatischer Alkohole zu tertiären anerkennen.

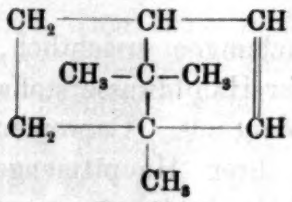
Weiter ist aus unseren Untersuchungen ersichtlich, dass die Produkte nach der Abspaltung der Haloïdwasserstoffsäuren von den Haloïdanhydriden des Menthols, Carvomenthols, Fenchylalkohols erwiesenermaassen ihrer Haupttmenge aus den Derivaten der tertiären Alkohole bestehen, vorzüglich den letzteren, und nur in geringeren Maassen den Derivaten secundärer Alkohole entsprechen. Gleichzeitig wurde von uns gezeigt, dass die Haloïdanhydride secundärer Alkohole bedeutend schwerer durch Alkalien, wie Anilin, Chinolin und alkoholische Kalilauge zerlegt werden. Nachdem wir die Isomerisation der Derivate secundärer Alkohole zu tertiären Derivaten nachgewiesen hatten, sprachen wir Folgendes aus: „Es blieb also noch nachzuweisen, ob solche Isomerisation auch durch Einwirkung organischer Säuren und auch bei der Darstellung gemischter Aether aus den secundären Derivaten des Menthols und Carvomenthols entständen, und ob man überhaupt, und auf welche Weise secundäre Halogenverbindungen, die den secundären Alkohoen entsprechen, erhalten könnte."

Durch unsere weitere Untersuchung, ebenso auch durch die Untersuchungen anderer Forscher kann man jetzt die Frage über die Isolirung secundärer Derivate für genügend entschieden halten. Auf solch' eine Weise hat die Feststellung

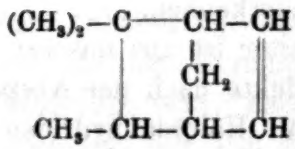
eine Isomerisation durch uns, welche eine gewichtige Bedeutung für die richtige Feststellung der Constitution von Terpenkohlenwasserstoffen besitzt, wie wir glauben keinen geringen Dienst Wagner bei der Entscheidung der Constitution des Camphens und Wallach für die des Fenchens geleistet, wie es aus dem weiter Folgenden ersichtlich ist.

Bis zu unseren Untersuchungen, die sich auf die oben angeführte Isomerisation bezogen, hielten Bredt, Tiemann, Wagner, Semmler u. a. das Camphen für ein gleichartiges und echtes Derivat des secundären Borneols mit einer Doppelbindung zwischen den secundär-secundären Kohlenstoffatomen im Ringe.

Aus diesem Grunde wurde dem Camphen aus der Zusammengehörigkeit mit dem Campher folgende Constitution zugeschrieben:



Bredt[1])



Tiemann[2]).

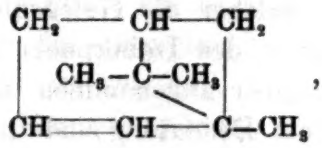
Ein Blick auf diese Constitutionsformeln des Camphens zeigt, wie sehr sich bei den Forschern die Ueberzeugung festgesetzt hat, dass die Derivate des Borneols sich nicht möglicherweise isomerisiren könnten, sondern direct in das Camphen umwandeln. Aber nicht genug, es wurde eine gleiche Constitution dem Camphen aus dem Borneol und dem Isoborneol zugeschrieben, nicht nur dann, als das letztere für ein Stereoisomeres[3]) oder auch ein chemisches Isomeres mit secundärem Charakter des Borneols gehalten wurde, sondern auch dann, nachdem v. Baeyer zuerst im Isoborneol einen Körper mit tertiärem alkoholischen Charakter vermuthete und dieses endgültig von anderen Forschern als tertiärer Alkohol anerkannt wurde.

Die Anschauung über die Constitution des Camphens als ungesättigten Kohlenwasserstoffs mit secundär-secundären

---

[1]) Ber. 26, 3056. [2]) Das. 28, 2182.
[3]) Das. 29, 544; 29, 697.

Kohlenstoffatomen bei der Doppelbindung im Ringe war so allgemein angenommen, dass Wagner[1]), der sich eine lange Zeit mit der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs beschäftigte, nachdem er nicht im Stande war, alle sich dabei gebildeten Produkte zu erklären, dem Camphen eine neue Constitutionsformel gab:



wiederum mit secundär-secundären Kohlenstoffatomen bei der Doppelbindung im Ringe, nebenbei gesagt einer so wenig gelungenen, dass er bald sich von ihr zu Gunsten der Formel von Bredt lossagte, wobei er in seinen Abhandlungen vollständig jede Gegenwart eines tertiären Kohlenstoffatoms bei der Doppelbindung im Ringe und eine Doppelbindung in der Seitenkette negirte. Allein schon nach einem Monate, als die letzte der erwähnten Abhandlungen in den Berl. Berichten abgedruckt war, giebt Wagner in dem Journal d. russ. chem. physik. Ges. 31, 680 dem Camphen eine andere Constitution, gerade der entgegengesetzt, welche er für richtig hielt, und spricht sich für die Gegenwart einer Doppelbindung in der Seitenkette mit einem tertiären Kohlenstoffatom aus, indem er seine Voraussetzung zum grössten Theil auf eine längst bekannte Thatsache stützt, dass, wenn das Camphen aus dem Isoborneol erhalten wird, es dem letzteren entsprechen muss.

Zu solch' einer Folgerung war nach den von uns veröffentlichten oben angeführten Untersuchungen nicht schwer zu gelangen, nachdem noch Jünger-Klages[2]) und Reychler[3]) nach uns constatirten, dass das Bornylchlorid, Chlorwasserstoffcamphen und Isobornylchlorid unter einander identisch sind Eine Thatsache, die noch früher von Riban festgestellt, von Kachler und Spitzer[4]) wiederholt und von Arth[5]) einer

[1]) Journ. d. russ. chem.-physik. Ges. 28, 64 (1896); 29, 124 (1897); Ber. 32, 2302 (1899).

[2]) Ber. 29, 544 (1896).

[3]) Ber. 29, 697; Bull. d. l. s. chim. [3] 15, 366 (1896).

[4]) Ann. Chem. 197, 86; 200, 340.

[5]) Ann. chim. [6] 7, 478.

näheren Ausführung unterzogen wurde. Das Verhalten des Isoborneols, welches sich im Borneol befindet, zu den wasserabspaltenden Agentien, wie P_2O_5, $ZnCl_2$ [1]), H_2SO_4 ist längst aus den Untersuchungen von Wallach bekannt, und das des reinen Isoborneols aus den Untersuchungen von Bertram-Walbaum [2]), auf seine Beziehungen zur Bromwasserstoffsäure ist von Baeyer hingewiesen worden, welcher die Gelegenheit ergriff, sich für den tertiären Charakter des Isoborneols auszusprechen, was auch später von Wagner angenommen wurde; diese hatten nur eine untergeordnete Bedeutung und unterstützten nur die oben angeführten Annahmen.

Das sind nach unserer Auffassung die wesentlich wichtigen Thatsachen, die bei der Entscheidung über die Constitution des Camphens von Bedeutung waren.

Allein nicht so sieht diese Frage Wagner an, welcher behauptet, durch die Oxydation des Camphens mit Kaliumpermanganat zur richtigen Entscheidung über den Bau des Camphens gelangt zu sein.

Mir scheint es, dass nicht die Oxydation Wagner den Grund zur Erklärung des Baues von diesem Kohlenwasserstoff gab, sondern das Gesammtergebniss anderer, mehr überzeugender, unbestreitbarer und gewichtigerer Thatsachen, unter anderen auch hauptsächlich meine Entdeckung, die er mit consequentem Schweigen übergeht, da die Oxydationsreaction mit dem Permanganat von Umlagerungen sowie Hydratation und Dehydratation [3]) begleitet ist und selbst nicht zu den Methoden gehört, durch welche man zur Bestimmung der Constitution ungesättigter Verbindungen gelangen würde; durch sie allein könnte man nicht zu richtigen Schlüssen kommen.

Die weiteren bestimmteren Angaben von Wagner über

---

[1]) Es muss hier constatirt werden, dass zuerst von mir die Beziehung des tertiären Amylalkohols zum Zinkchlorid beobachtet wurde. Compt. rend. d. l. soc. natur. a l'Univers. de Varsovie, 18. May 1891.

[2]) Dies. Journ. [2] 49, 1 (1894).

[3]) Ich halte es nicht für überflüssig daran zu erinnern, dass Wagner früher kategorisch eine mögliche Umgruppirung und Hydratation bei der Oxydation mit dem Permanganat verneinte; jetzt lässt er sie schon zu und theilt auf diese Weise die Meinung anderer Forscher, unter anderen auch die unserige. (Dies. Journ. [2] 59, 287).

die Unterschiede der Camphene aus dem Borneol und Isoborneol und ihrer verschiedenen Constitution, wurden von ihm nach der Veröffentlichung neuerer Untersuchungen über das Fenchen, und nach der Gewinnung eines neuen, dem secundären Borneol entsprechenden Camphen von Tschugaeff[1]) gemacht; im Grunde sind sie nur die Folge dieser Untersuchungen. Dieses verdient um so mehr die Aufmerksamkeit, als Wagner früher das Bornylen (unreines) in den Händen hatte, es aber nicht isoliren und untersuchen konnte, diese wichtige Thatsache übersah und sich nur unter Räthseln und Muthmaassungen bewegte. Was die Constitution anbelangt, welche jetzt Wagner dem Isoborneol und Isobornylen zuschreibt, so benöthigt dieselbe noch einer Bestätigung, da diese Verbindungen einen anderen Bau haben können, wenn auch nur einen solchen, wie er ihnen jetzt von Semmler[2]) gegeben wird, der das Isocamphen (Isobornylen) als ungesättigten Kohlenwasserstoff betrachtet, mit einem Pentamethylen- und Tetramethylenring, mit einer Doppelbindung in der Seitenkette.

Wenn sich Wagner's Constitutionsformel wirklich bestätigen sollte, so würde sie, um seine Worte zu gebrauchen, nur „eine unwesentliche bezüglich der Lage der Aethylenbindung veränderte" Formel von Tiemann vorstellen. Welche von diesen beiden Constitutionsformeln sich als die richtige erweisen, oder ob man dem Isocamphen [Isobornylen] irgend eine andere Constitution geben soll, ist noch eine Frage der Zeit.

Aus allem oben Gesagten ist jedenfalls eins klar ersichtlich, dass die Camphene nicht zu den gesättigten Körpern gehören, wie Marsh[3]) annimmt, sondern zu den ungesättigten, wobei eines der Camphene die Doppelbindung im Ringe enthält und dem Borneol entspricht; das andere enthält die Doppelbindung in der Seitenkette, wie von uns in unserer Bemerkung[4]) nach dem Befunde der unten angeführten thatsächlichen Ergebnisse ausgesagt wurde, es entspricht dem Isoborneol.

---

[1]) Chem. Zeitg. **24**, 519: Journ. d. russ. physik. u. chem. Ges. **32**, 358 (1900); Ber. **33**, 2124 (1900).

[2]) Ber. **33**, 3420 (1900).

[3]) Chem. Centralbl. **1899**, I, 790.

[4]) Chem. Zeitg. **25**, Nr. 13, 1901.

Ueber die Fenchene.

Die Geschichte des Fenchens ist der des Camphens ungemein ähnlich. Wie dieses letztere für einen directen Abkömmling des Camphers und des Borneols gehalten wurde, so brachte es Wallach mit dem Fenchon in directe Beziehung und betrachtete es als ein Derivat des secundären Fenchylalkohols.

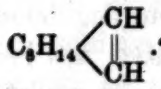
Wie man das Camphen bis zur letzten Zeit für structurgleich und nur in seinen optischen Eigenschaften für verschiedenartig hielt, ebenso unterscheiden sich nach Wallach die Fenchene nur nach ihrem Drehungsvermögen, wie es aus folgenden Citaten ersichtlich ist: „dass aus dem l-Fenchylalkohol zwei verschiedene Fenchene entstehen können, von denen das eine die hoch-, das andere die niedrigschmelzende Säure giebt" (Ann. Chem. **302**, 373), von diesen entspricht die letztere nach Wallach dem optisch activen und die hochschmelzende Säure dem optisch inactiven (racemischen) Fenchen.

Dann weiter: „was die rechts- und linksdrehende Oxyfenchensäure anbelangt, so wird man keinen Augenblick zweifelhaft darüber sein, dass es sich bei diesen nicht um chemische, sondern um Raumisomerie handelt, denn Entstehung und Verhalten beider Säuren ist analog." (Ann. Chem. **302**, 385).

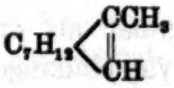
Die Untersucher nach Bredt, welcher dem Camphen zuerst eine Constitutionsformel gab, hielten es für einen Kohlenwasserstoff mit einer Doppelbindung im Ringe, ebenso schrieb Wallach dem Fenchen eine analoge Constitution zu. Es wurde oben darauf hingewiesen, dass Wagner[1]), welcher sich lange mit der Oxydation des Camphens befasste, bis zur letzten Zeit nicht die Gegenwart einer Doppelbindung in der Seitenkette desselben anerkennen wollte, wie es aus seinen Worten folgt: „Wenn wir alles oben ausgeführte zusammenhalten (d. h. die Oxydation des Camphens), so muss man anerkennen, dass die von uns erhaltenen Thatsachen, wenn sie auch nicht endgültig alle Zweifel beseitigen, so doch die Folgerung einer Uneinheitlichkeit des Camphens wenig wahrscheinlich machen; im Gegentheil, die Oxydationsprodukte sind derartig, dass man sie

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **28**, 78.

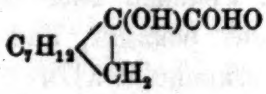
für aus einem und demselben Kohlenwasserstoff entstanden halten muss:



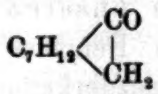
Noch später spricht Wallach[1]), als er die Oxydationsprodukte des Fenchens, im Besondern die entstandene Oxyfenchensäure prüft, Folgendes aus: „Eine solche würde sich durchsichtiger aus einem Fenchen ableiten lassen, dem die Gruppirung $C_8H_{14}:C:CH_2$ zukäme. Falls Fenchen ohne Umlagerung aus Fenchylchlorid entsteht (und eine solche anzunehmen, ist einstweilen keine Veranlassung), würde dann aber für den Fenchylalkohol lediglich die Formel $C_8H_{14}:C(OH)CH_3$ oder $C_8H_{14}:CHCH_2(OH)$ möglich sein, die beide völlig ausgeschlossen sind, da ja der Fenchylalkohol ein secundärer Alkohol ist“ ... Weiter: „Nimmt man nun, wie es oben geschehen ist, für das Fenchen die Formel



an, so müsste die Oxydation bei dem CH_3 unter gleichzeitiger Sprengung der Doppelbindung und Wasseraufnahme einsetzen. In diesem Falle müsste die α-Oxysäure

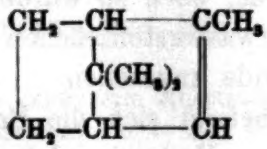


entstehen, bei deren weiterer Oxydation sich das Keton



bilden würde.“

„Wie steht es aber mit dem Fenchen?“ fragt sich Wallach weiter[2]) und antwortet darauf: „Ich habe neulich[3]) für Fenchen die Formel



[1]) Ann. Chem. **300**, 320 (1898).
[2]) Das. **302**, 385. [3]) Das. **300**, 320.

den Betrachtungen zu Grunde gelegt. Das Symbol weisst zwei asymmetrische Kohlenstoffatome auf, das Fenchen könnte also in zwei Modificationen der beobachteten Art bestehen;" Nur das ungleiche Verhalten des rechts- und links- Fenchen gegen das Kaliumpermagannat spricht nach Wallach „gegen physikalische und für chemische Isomerie", als ob es darauf hinwies, dass diese Fenchene sich unter einander wie gesättigte und ungesättigte Verbindungen verhalten. Dieses Alles zusammenfassend, sagt Wallach: „Man ist demnach auf Grund des bisherigen Beobachtungsmaterials genöthigt anzunehmen, dass d- und l-Fenchen auch nur physikalisch verschiedene Modificationen eines Kohlenwasserstoffs mit einer Aethylenbindung sind. Daraus würde dann aber weiter die wichtige Thatsache zu entnehmen sein, dass Aethylenbindungen bei stereoisomeren Substanzen unter dem Einfluss vom Permanganat mit ganz verschiedener Leichtigkeit gelöst werden können und damit würde für die bekannte Anwendung von Permanganat als diagonostischem Mittel für den Nachweis von Aethylenbindungen eine beachtenswerthe Einschränkung nothwendig werden."[1])

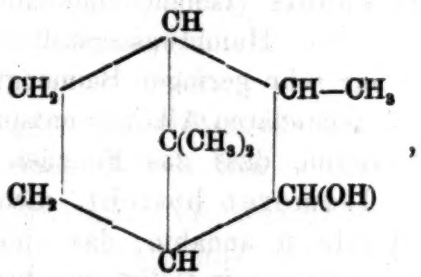
Schimmel in seinem Bericht (1900, October-Heft, 74), unsere Arbeit referirend, giebt unrichtiger Weise an, dass Wallach vor uns im Fenchen zwei chemische Isomere anerkannt hat. Soviel uns bekannt, und aus den angeführten Citaten ersichtlich ist, erkennt Wallach das Fenchen nur als ein Gemisch zweier Stereoisomere aber nicht chemischer Isomere an. Erst nach unseren Untersuchungen war Wallach gezwungen, im Fenchen ein Gemisch von zwei chemischen Isomeren anzuerkennen.

Wie das Bornylchlorid bis zu meinen Untersuchungen, ungeachtet der in der Litteratur enthaltenen widersprechenden Angaben, für ein secundäres Chloranhydrid des eigentlichen Borneols gehalten wurde, eben so wurden das Fenchylchlorid und sogar das Chlorwasserstofffenchen von Wallach für secundäre Chloranhydride angesehen.

In solcher Lage befand sich die Frage über die Constitution des Fenchens am Ende des Jahres 1898, d. h. zu der

[1]) Ann. Chem. 302, 385—387.

Zeit, als von uns die Isomerisation der secundären hydroaromatischen Alkohole Menthomenthol und Carvomenthol in tertiäre festgestellt wurde und dabei die Behauptung ausgesprochen wurde, dass eine gleiche Umlagerung auch bei den anderen secundären Alkoholen zu erwarten sei. „Nach dieser Regel ist zu erwarten, dass der Fenchylalkohol[1]), wenn die Formel



welche Wallach ihm zuschreibt, richtig ist, sich ähnlich dem Menthol und Carvomenthol isomerisiren muss.

Daher müssen das Fenchylchlorid und das Chlorwasserstofffenchen, welche von Wallach erhalten wurden, ebenso auch ihre anderen Halogenderivate identisch sein und dem tertiären Fenchylalkohol entsprechen.“[2])

Nach uns sprachen Bertram und Helle in ihrer Abhandlung, „Ueber den Isofenchylalkohol“[3]), nachdem sie die Eigenschaften des erhaltenen Fenchens beschrieben hatten, Folgendes aus „Ganz geklärt sind hier die Verhältnisse noch nicht und es bleibt festzustellen, ob, wie Wallach[4]) annimmt, der Uebergang vom Fenchylalkohol über das Fenchylchlorid in Fenchen ohne Umlagerung erfolgt, oder ob bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf den Fenchylalkohol, wie Kondakow und Lutschinin vermuthen, Isomeration eintritt, so dass sowohl das Fenchylchlorid, als auch das daraus dargestellte Fenchen dem angewandten Fenchylalkohol nicht mehr entsprechen.“

Kaum zwei Monate nach dem Erscheinen der erwähnten Abhandlung von Bertram und Helle erschien unsere Unter-

---

[1]) „Dieser Alkohol kann beim Auseinandertreten der Diagonalbindung Derivate geben, die dem Ortho- und Metacymol entsprechen.“

[2]) Dies. Journ. [2] 60, 279 (1899).

[3]) Das. 61, 299 (1900).

[4]) Ann. Chem. 302, 320.

suchung über die Derivate des Fenchylalkohols, in welcher wir nicht nur den Beweis bis in die kleinste Einzelheit für die Bestätigung unserer früher ausgesprochenen Behauptung gaben, sondern die Constitution des Fenchens feststellten.

So bewiesen wir, dass die Haloïdanhydride des Fenchylalkohols zum grössten Theil aus Haloidanhydriden des tertiären Fenchylalkohols (Isofenchylalkohol) bestehen und identisch sind mit den Haloidwasserstoffverbindungen des Fenchens mit einer nur sehr geringen Beimengung von Haloidanhydriden, die dem secundären Alkohol entsprechen. Weiter wurde von uns bewiesen, dass das Fenchen wenigstens aus zwei chemischen Isomeren besteht, nicht aber aus geometrischen, wie Wallach annahm; das eine von denselben wurde von uns etwas später rein isolirt und beschrieben[1]). Als auf solche Weise die Frage über die Zusammensetzung der Haloidanhydride des Fenchylalkohols und über die Constitution des Fenchens unwidersprechlich entschieden war, erschien die 51. Abhandlung von Wallach[2]) im Druck, über deren Einlieferung in die Redaction der Annalen und darüber, wann sie von dem Verfasser geschrieben, keinerlei Angaben gemacht sind. Es ist jedoch nicht schwer festzustellen, dass in dieser Abhandlung, welche im Februar 1901 erschien, also ein halbes Jahr nach unseren Untersuchungen, genau dasselbe behandelt wird, sowohl über das Fenchylchlorid als auch das Fenchen, wie in unserer Veröffentlichung, ohne jeden Hinweis auf unsere Arbeit, als ob diese gar nicht vorhanden sei.

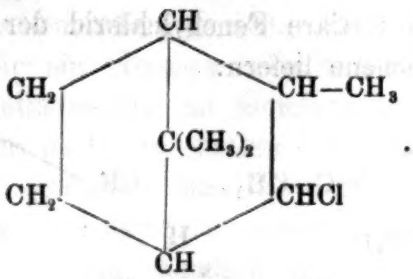
Zur Feststellung dessen, in wiefern die Schlüsse von Wallach über das Fenchylchlorid und Fenchen wirklich mit den unseren identisch sind, will ich folgende Stelle aus unserer Abhandlung ausschreiben:

„Aus dem Fenchylalkohol werden in der That zwei Chloride erhalten, ein secundäres und ein tertiäres; letzteres kann wiederum seinerseits einen zweifachen Bau haben. Mit Annahme der von Wallach für den Fenchylalkohol ange-

---

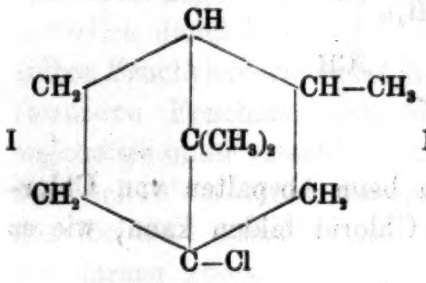
[1]) Chem. Zeitg. 25, Nr. 13 (1901).
[2]) Ann. Chem. 315, 373 (1901).

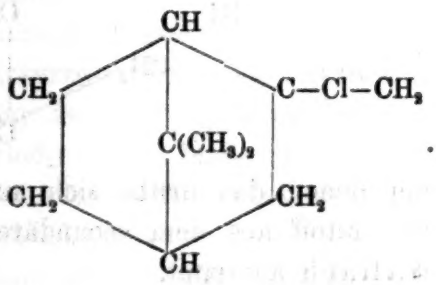
gebenen Formel wird das entsprechende Chlorid folgende Constitution besitzen:



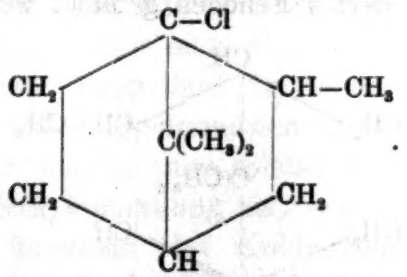
Das oben angeführte feste Fenchylchlorid wird wahrscheinlich auch einen solchen Bau haben.

Bei der Isomerisation des secundären Chlorides können, durch das Fenchen gehend, aus ihm die zwei folgenden tertiären Chloride erhalten werden:





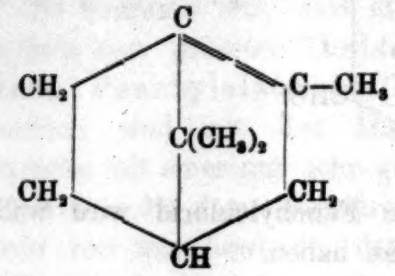
Das letztere kann noch ein drittes tertiäres Chlorid geben:

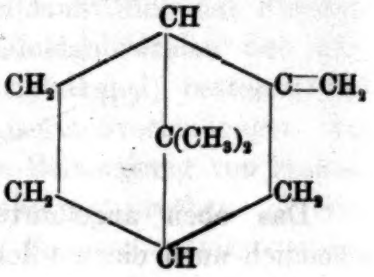


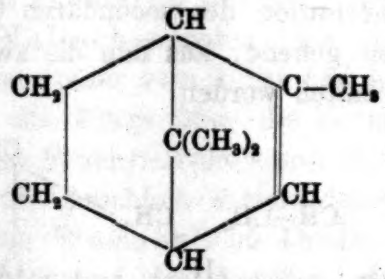
Das sogenannte Fenchylchlorid kann daher ein Gemisch aller vier möglichen Chloride darstellen oder ein Gemisch des secundären mit drei tertiären sein, oder nur aus einem der tertiären bestehen. Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Voraussetzung, dass das Fenchylchlorid aus einem Gemisch des secundären mit einem tertiären der Formel II besteht. Aus solchem Chloridgemisch kann beim Bearbeiten mit Laugen bei mässiger Temperatur der Chlorwasserstoff sich vornehm-

lich vom tertiären Chlorid[1]) abspalten und mehrere isomere Fenchene geben.

So kann das tertiäre Fenchylchlorid der Constitution II folgende drei Fenchene liefern:

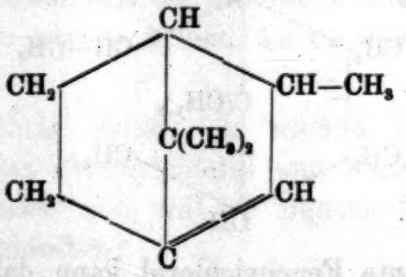
I 

II 

III 

von denen das dritte sich auch beim Abspalten von Chlorwasserstoff aus dem secundären Chlorid bilden kann, wie es Wallach annimmt.

Ausser diesen drei Fenchenen kann aus dem secundären Chlorid noch ein viertes Fenchen gebildet werden:



Diese vier Fenchene können am wahrscheinlichsten beim Abspalten von Chlorwasserstoff aus dem sogenannten Fenchylchlorid erwartet werden. . . . ."

---

[1]) Dieser Anschauung sind auch andere Forscher, nur bedarf sie einer eingehenden Controlle, da diese Regelmässigkeit nicht durch alle bekannten Thatsachen bestätigt wird.

Ganz dasselbe sagt jetzt Wallach, welcher sich ganz von Allem dem lossagt, was er kategorisch früher über das Fenchylchlorid und Fenchen behauptet hat. Ehedem hielt Wallach das Fenchen für ein Gemenge aus geometrischen Isomeren, jetzt aber erscheint es ihm als Gemisch von drei chemischen Isomeren: „Denn nach den neuern Beobachtungen ist es viel wahrscheinlicher geworden, dass die verschiedene Leichtigkeit, mit der Fenchene sich oxydiren lassen, nicht auf die stereoisomeren, sondern auf die chemisch isomeren Formen zurückzuführen ist, die sich in verschiedenen Fenchenpräparaten vorfinden können.“[1]) Vorher hielt Wallach das Fenchylchlorid für ein chemisch einheitliches secundäres Chlorid, jetzt aber bezeichnet er es als „ein Gemisch verschiedener Chloride“ .... Weiter fügte er hinzu: „Diesen verschiedenen Chloriden correspondiren augenscheinlich verschiedene Fenchene, aber es ist natürlich daneben nicht ausgeschlossen, dass aus ein und demselben Fenchylchlorid durch Salzsäureabspaltung zwei structurisomere Fenchene sich bilden können.“ „Fenchylchloride, welche sie unter verschiedenen Bedingungen bilden, können bald dem bei 45° schmelzendem gewöhnlichem Fenchylalkohol, bald dem bei 61° schmelzenden Isofenchylalkohol entsprechen und die daraus gewonnenen Fenchene werden entsprechende Isomerien aufweisen.“[2])

Bis zu unserer Abhandlung negirte Wallach, wie oben angeführt, die Möglichkeit einer Gegenwart von Isomeren im Fenchen mit einer Doppelbindung in der Seitenkette, jetzt aber spricht er sich folgendermassen aus: „Früher habe ich die Annahme der Bildung eines solchen Kohlenwasserstoffs mit **semicylischer Methylenbindung** da, wo die Entstehung einer Doppelbindung innerhalb des Kohlwasserstoffringes möglich erschien, als wenig wahrscheinlich geglaubt verwetten zu müssen. Nachdem ich aber inzwischen bei anderer Gelegenheit den experimentellen (?) Beweis dafür habe beibringen können, dass die Entstehung gerade dieser Bindung, auch wenn andere Möglichkeiten vorhanden sind, unter Umständen sogar **bevorzugt** wird, liegt nicht nur kein Grund mehr vor ....“

---

[1]) Ann. Chem. 315, 301.
[2]) Das. 315, 280–282.

Bezüglich der Entstehung dieses Fenchens aus D-l-Fenchylalkohol spricht Wallach weiter: „Das Zustandekommen des Kohlenwasserstoffs III aus dem D-l-Fenchylalkohol ist dann natürlich nur zu erklärlich, dass der zuerst entstehende Kohlenwasserstoff I oder II Bindungsverschiebung erleidet. Das Auftreten deratiger Bindungsverschiebungen bei den Terpenkohlenwasserstoffen und ihren Derivaten habe ich ja aber im Beginne meiner Arbeiten gerade als charakteristisch für die ganze Gruppe nachgewiesen. Es hat nichts Auffallendes, wenn aus dem aus dem Fenchylalkohol zuerst auftretenden normalen Chlorid unter Abspaltung und Wiederaufnahme von Chlorwasserstoff successive verschiedene Fenchylchloride und dann auch Fenchene entstehen würden.“ [1])

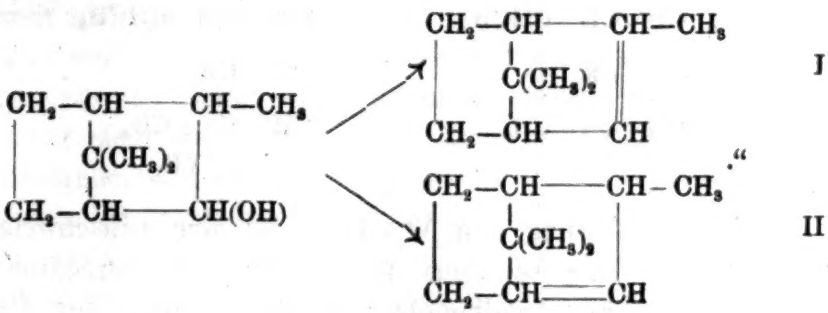
Nach diesem Citat scheint es, als ob Wallach, nicht wir, diese Isomerisation festgestellt hätte und als ob er sie schon längst in seinen Arbeiten vorausgesehen hätte. Diese seine Behauptung wird erstens dadurch widerlegt, dass nicht in einer seiner zu verschiedenen Zeiten erschienenen Abhandlungen bis zur Druckerscheinung unserer Entdeckung die Erwähnung einer Voraussehung von Isomerisation gemacht wird, zweitens dadurch, dass, wenn Wallach sie wirklich im gegebenen Fall vorausgesehen hätte, kein Grund vorlag, seine Voraussehung nicht früher zur Erklärung der Constitution des Fenchens zu benutzen; warum hatte er es dann nöthig Hypothesen über den Mechanismus bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs zu bauen, ebenso auch die Fenchene nur nach ihren optischen Eigenschaften zu unterscheiden, wobei er sogar ganz die Möglichkeit von chemischen Isomeren in diesem Kohlenwasserstoff negirte — alles dieses bis zum Erscheinen unserer Abhandlung?

Zur Frage über die Constitution des Fenchens zurückkehrend, ist es nothwendig daran zu erinnern, dass die Frage zuerst von uns entschieden worden ist, wie man aus dem obenangeführten Citat unserer Abhandlung [2]) ersehen kann, ebenso auch aus der in der Chemiker Zeitung [3]) veröffentlichten Bemerkung.

---

[1]) Ann. Chem. 315, 300.
[2]) Dies. Journ. [2] 62, 14.
[3]) Chem. Zeitung 1901, Nr. 13.

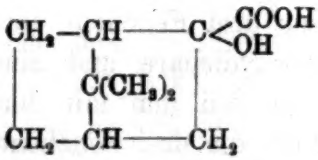
Wallach sagt jetzt zu dieser Frage folgendes: „Ich will zunächst über die muthmassliche Constitution der Fenchene aus d-l-Fenchlyalkohol sprechen. Der Uebergang des Alkohols in Fenchen kann im ersten Schritt auf zweierlei Weise erfolgen:



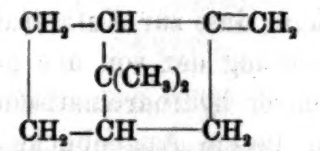
I

II

Darauf Bildung der Oxysäure vom Schmelzp. 152° und von der Constitution



Jetzt erklärt Wallach sie so: „Auch habe ich damals schon bemerkt (Ann. Chem. 300, 321), dass man diese Formel allenfalls mit der oben mit I bezeichneten für Fenchen vereinigen kann, falls man für die Entstehung der Säure eine Erklärung giebt, wie Baeyer sie für die Bildung von Nopinsäure aus Pinen benutzt. Aber diese Erklärung hat doch etwas Gezwungenes. Viel besser würde sich die Bildung der Oxysäure aus einem Kohlenwasserstoff



III

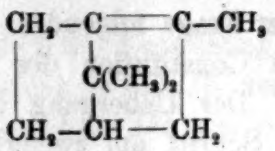
ableiten lassen, wie ich loc. cit. (S. 320)[1]) schon hervorgehoben habe.“[2])

Ausser diesen drei Fenchenen sind nach Wallach aus dem Fenchylalkohol noch folgende vier Fenchene möglich:

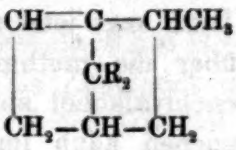
---

[1]) In diesem Citat wird gerade das Gegentheil behauptet.

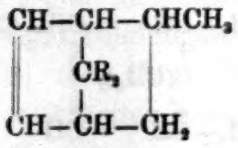
[2]) Ann. Chem. 315, 299.



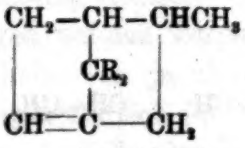
IV



V



VI



VII

Diese Zulassung von Wallach ist eine stillschweigende Anerkennung der von uns festgestellten Isomerisation der Derivate des Fenchylalkohols und ebenso auch der Constitution, wie sie von uns dem Fenchylchlorid gegeben wurde.

Zum Schluss gelangt Wallach zur Annahme, dass „im Rohfenchen mindestens drei Fenchene enthalten sein können, nämlich zwei schwer oxydirbare und eine leicht oxydirbare Form.“[1]) Diese werden von ihm mit den Zahlen I, II, III bezeichnete d. h. gerade die drei Fenchene, von den vier Isomeren, deren wahrscheinliche Gegenwart wir im Rohfenchen annahmen.

Eine weitere Nebeneinanderstellung unserer Abhandlungen mit denen von Wallach will ich nicht machen, da aus dem Obenangeführten genügend klar ersichtlich ist, wem von uns die Priorität in Betreff der Constitution sowohl des Fenchens als auch des Fenchylchlorids zukommt.

Alles über das Camphen und Fenchen Obenangeführte führt zu dem Gedanken, dass zur Aufklärung ihrer Constitution eine wesentliche Bedeutung der von uns geführte Nachweis der Isomerisation secundärer hydroaromatischer Alkohole zu tertiären hatte, da von diesem Augenblicke an es möglich war, mit einer bestimmten Gewissheit die Entstehung dieser Kohlenwasserstoffe aus den Derivaten tertiärer Alkohole festzustellen, folglich auch zu vermuthen, dass im Rohcamphen und Roh-Fenchen Isomere enthalten sein können, mit der Doppelbindung in der Seitenkette.

---

[1]) Ann. Chem. 315, 284.

Dieses nöthigt, seinerseits vom neuen durchzusehen, wie sich diese neuen Thatsachen zu dem Ergebnisse über die Oxydation dieser Kohlenwasserstoffe verhalten, dass die Oxydationsmethode mit dem Permanganat allein, wie oben gezeigt wurde, nicht zu richtigen Schlüssen führen konnte und bis zur Jetztzeit nicht geführt hat.

Die weiter unten beschriebenen Versuche, welche bedingt wurden, als das Camphen und Fenchen noch für Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung im Ringe gehalten wurden und im Zusammenhang mit den Versuchen über Tetrahydro-Toluol, Menthene, Dipenten, Pinen und andere ausgeführt wurden, bestätigen auf das Beste, dass das käufliche Camphen (Isocamphen resp. Isobornylen), welches für einen Kohlenwasserstoff mit der Doppelbindung in dem Ringe zwischen den secundär-secundären Kohlenstoffatomen gehalten wurde, fast ausschliesslich aus Isomeren mit einer Doppelbindung in der Seitenkette besteht; das Fenchen aus dem Fenchylchlorid und aus anderen Haloidanhydriden des Fenchylalkohols, welches von uns untersucht wurde, besteht aus zweien Isomeren, von denen das eine die Doppelbindung im Ringe, das andere in der Seitenkette besitzt.

Experimenteller Theil.

I.

Synthese von Estern des tertiären Bornylalkohols (Isobornylalkohol) aus Camphen mit organischen Säuren.

(Gemeinschaftlich mit Herrn **E. Lutschinin.**)

Bei der Synthese der weiter unten beschriebenen Ester benutzten wir die Methode von **Kondakow**[1]), die er für die Darstellung des Ester der tertiären Alkohole aus der Olefinreihe vorschlug. So wie damals, so wurden auch jetzt der Kohlenwasserstoff Isocamphen und die Säure in Molekular-

---

[1]) „Ueber die Synthese in der Fettreihe unter der Einwirkung von Zinkchlorid." Warschau 1894. Bull. soc. chim. [3] 7, 576 (1892).

mengen genommen, wenn die Säure sich wenig in Wasser löste, das $1^1/_2$- sogar das 2fache Molekulargewicht der Säure, wenn sie sich gut durch Wasser entfernen liess. Das Zinkchlorid wurde, wie auch bei den früheren Versuchen, zu 2 Grm. auf jede 10 Grm. Kohlenwasserstoff genommen. Zur Gewinnung der Ester aus Säuren mit kleinem Molekulargewicht war kein Erwärmen nöthig, da das Gemisch von Säure und Camphen beim Eintragen des Zinkchlorids sich von selbst erwärmte, bei den höheren Säuren wurde das Gemisch zur Beschleunigung der Reaction bis auf 50° erwärmt. Die Reaction endet beim Einhalten dieses Verfahrens in wenigen Minuten und giebt an Ester die theoretisch berechnete Menge. Ganz gleiche Resultate kann man erzielen, wenn man das Gemisch zur Esterification bei gewöhnlicher Temperatur auf kürzere oder längere Zeit stehen lässt, jedenfalls nicht länger als 24 Stunden.

Zur Reinigung der erhaltenen Ester vom Zinkchlorid und den Säuren wird mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck destillirt. Bei der Destillation der Ester aus dem Camphen wurde in allen unten beschriebenen Fällen in den ersten Antheilen des Destillats immer eine geringe Menge von Camphen erhalten, welches nicht in Reaction getreten war und sich während der Destillation verflüchtigte. Diese ist wahrscheinlich Tschugaeff's-Camphen, welches in dem käuflichen Camphen enthalten ist. Das Camphen, welches uns für die Versuche diente, wurde von Schimmel verschrieben, es siedete bei 158°—159° und schmolz zwischen 49°—50°. Seine anderen Eigenschaften, wie Brechungsvermögen und Drehungsvermögen wurden auch bestimmt, sind aber leider verloren gegangen, so dass die Schlüsse über die optischen Eigenschaften der Ester nicht vollständig und genau sein können und noch zur Vervollständigung der Versuche bedürfen.

Ameisensaurer Isobornylester.

Eine farblose klare Flüssigkeit von angenehmem Aethergeruch, welcher an Baldrian erinnert.

Unter 19 Mm. Druck siedete er bei 106°.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 1{,}0127. \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 1{,}010.$$

Das Brechungsvermögen war:

$$n_D = 1{,}47164.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$(COHOH):	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen	50,28 (20°)
50,39	50,41 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Er ist optisch inaktiv.

Der Vergleich unseres Esters mit dem Isobornylameisensäureester von Bertram und Walbaum[1]) zeigt ihre völlige Aehnlichkeit, und es sind nur sehr geringe Unterschiede mit dem Bornylester von Bruylants[2]), Lafont[3]), Oliviero[4]) zu bemerken.

Essigsäureisobornylester.

Ist eine farblose klare Flüssigkeit mit einem Baldriangeruch; siedet unter 12 Mm. bei 102° und ist optisch inaktiv.

Das spec. Gew. beträgt:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 0{,}9858. \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 0{,}9841.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$n_D = 1{,}46494.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}COHOCH_3$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 55,0	54,94 (20°); 55,08 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Seinen Eigenschaften nach ist auch dieser Ester dem Isobornylessigsäureester von Bertram und Walbaum ähnlich, von dem Bornylessigsäureester von Montgolfier[5]), Kahler und Spitzer[6]), Bertram und Wahlbaum[7]), Bouchardat-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **49**, 7 (1894).
[2]) Ber. **11**, 456.
[3]) Ann. chim. [6] **15**, 167.
[4]) Compt. rend. **117**, 1026.
[5]) Ann. chim. [5] **14**, 50. [6]) Ann. Chem. **200**, 352.
[7]) Ber. **26**, [2] 685.

Lafont[1]) unterscheidet er sich nur dadurch, dass er nicht krystallisirt.

Isobornylisobuttersäureester.

Dieser Ester stellt eine farblose, recht dickflüssige Substanz vor, mit dem Geruch nach der Baldrianwurzel, er siedet bei 19 Mm. zwischen 132°—133°.

Das spec. Gew. betrug:

$$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}9628. \qquad d\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}9611.$$

Das Brechungsvermögen betrug:

$$n_D = 1{,}46276.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}C_4H_8O_2$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 64,20	64,02 (20°); 64,14 $\left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right)$.

Er ist optisch inactiv.

Isovaleriansaurer Isobornylester.

Dieser Ester stellt eine dicke farblose Flüssigkeit mit ausgesprochenem Baldrianölgeruch vor. Bei der Darstellung dieses Esters wurde anfangs eine grünliche Flüssigkeit erhalten, die nach dem Abwaschen des Zinkchlorids farblos wurde. Der Ester siedet bei 13 Mm. bei 132°—133° und wirkt auf Katzen wie das ätherische Baldrianöl, was zur Annahme berechtigt, dass man es an Stelle dieses Präparates in der Medicin gebrauchen kann und sogar mit grösserer Bequemlichkeit.

Die Isovaleriansäure, welche zu dieser Synthese genommen wurde, hatte folgende Eigenschaften:

$$\alpha_D = +2^\circ. \qquad [\alpha]_{D^{20^\circ}} = +2^\circ\,8'.$$

Das spec. Gew. des Esters war:

$$d\,\frac{20^\circ}{20^\circ} = 0{,}9523. \qquad d\,\frac{20^\circ}{4^\circ} = 0{,}9506.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$n_D = 1{,}46038.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}C_5H_{10}O_2$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 68,81	68,52 (20°); 68,63 $\left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right)$.

[1]) Ann. chim. [6] 9, 509.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens gab:

$$[\alpha]_{D(20^0)} = + 47'. \qquad \alpha_D = + 45'$$
$$[\alpha]_{D\frac{20^0}{4^0}} = + 47'.$$

Alle oben beschriebenen Ester gaben bei der Verseifung einen Isobornylalkohol mit dem Schmelzpunkt von 212° in eingeschmolzenem Röhrchen, er sublimirt sehr leicht in Form federartiger Krystalle.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens dieses Alkohols, erhalten nach der Verseifung des Ameisensäureesters, ergab folgendes:

$s = 0{,}3738$; $L = 12{,}7395$; $p = 2{,}85\ \%$; $d = 0{,}7964$; $t = 20^0$; $l = 2$ Dcm.

$$\alpha_D = - 10'. \qquad [\alpha]_D = - 7^0\ 20'.$$

II.

Synthese von Estern des tertiären Fenchylalkohols (Isofenchylalkohol) aus Fenchen mit organischen Säuren.

Von den Ester des Isofenchylalkohols sind bis jetzt nur der Essigsäureester von **Bertram und Helle**[1]) dargestellt worden, entweder nach dem patentirten Verfahren von **Bertram** aus dem Fenchen oder aus dem Isofenchylalkohol selbst.

Für die Darstellung der weiter zu beschreibenden Ester des Isofenchylalkohols gebrauchten wir das Verfahren von **Kondakow**. Das Fenchen, welches uns zu diesem Zwecke diente, war verschiedener Herkunft mit verschiedenem Drehungsvermögen. Am meisten gebrauchten wir das Fenchen aus dem Fenchylbromid. Bei der Bereitung der untenbeschriebenen Ester des Isofenchylalkohols aus dem Fenchen nach unserem Verfahren hinterblieb immer ein Theil des Fenchens, welches nicht in Reaction getreten war und bei der fractionirten Destillation leicht vom Ester getrennt werden kann. Der nach der Reaction nachgebliebene Kohlenwasserstoff wurde von uns in reinem Zustande abgeschieden und beschrieben.[2])

[1]) Dies. Journ. [2] **61**, 302 (1900).
[2]) Chem. Zeitung **1901**, **25**, Nr. 13.

Isofenchylameisensäureester.

Dieser Ester ist farblos und klar, er hat einen Geruch, welcher an Baldrian erinnert, und siedet bei 17 Mm. bei 98°.

Das spec. Gewicht betrug:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 0{,}9847. \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 0{,}9829.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$n_D\ 1{,}45979.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}COHOH$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 50,39	50,59 (20°); 50,68 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

$$\alpha_D = -31^0\ 29'.$$

$$[\alpha]_{D^{20^0}} = -32^0\ 1'. \qquad [\alpha]_{D\frac{20^0}{4^0}} = -32^0\ 2'.$$

Der Ameisensäure-Ester des Fenchylalkohols siedet bei 13 Mm. bei 84°—85°, $d_{15^0} = 0{,}9880$, $\alpha_D = 73^0\ 14'$ (Bertram und Helle.)

Isofenchylessigsäureester.

Seinen physikalischen Eigenschaften nach ist dieser Ester dem Ameisensäureester sehr ähnlich, er unterscheidet sich von ihm durch seinen angenehmen aromatischen Geruch, ähnlich dem ätherischen Calmusöl.

Er siedet unter 12 Mm. Druck bei 97°.

Das spec. Gewicht betrug:

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 0{,}9676. \qquad d\,\frac{20^0}{4^0} = 0{,}9659.$$

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$n_D = 1{,}45719.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}CH_2COHO$:	Gefunden:
Nach Conrady's Zahlen 55,00	55,17 (20°); 55,28 $\left(\frac{20^0}{4^0}\right)$.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

$$\alpha_D = -17^0\ 36'.$$

$$[\alpha]_{D^{20^0}} = -18^0\ 11'. \qquad [\alpha]_{D\frac{20^0}{4^0}} = -18^0\ 14'.$$

Der Essigsäureisofenchylester, erhalten von Bertram und Helle aus dem Fenchen, siedet unter 8 Mm. bei 89° bis 90°.

$$d_{15} = 0{,}9724. \qquad \alpha_D = -14°\ 46'.$$

Aus dem Isofenchylalkohol mit Essigsäureanhydrid gewonnen, siedet er bei 14 Mm. bei 98°—99°.

$$d_{15} = 0{,}9740. \qquad \alpha_D = -10°\ 58'.$$

Der Essigsäureester, aus dem Fenchylalkohol selbst nach der Methode von Bertram erhalten, hat folgende Eigenschaften.

Er siedet unter 10 Mm. bei 87°.

$$d\ 19° = 0{,}9720. \qquad \alpha_D = -63°\ 21'.$$

Erhalten aus dem Essigsäureanhydrid und Alkohol siedet er unter 10 Mm. bei 88°.

$$d_{15} = 0{,}9748. \qquad \alpha_D = -56°\ 37'. \qquad [\alpha]_D = -58°\ 08'.$$

Nach dem Verfahren von Bouchardat und Lafont aus dem Terpentinöl[1]) gewonnen, siedet er unter 50 Mm. bei 125°—127°.

$$d_{0°} = 0{,}9817. \qquad [\alpha]_D = +56°\ 39'.$$

Isofenchylvaleriansäureester.

Erhalten aus dem Fenchen mit dem Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +6°55'$ und der Baldriansäure vom spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +2°8'$. Der Geruch dieses Esters erinnert an Baldrian und Campher. Er hat den Siedepunkt von 142° bis 145° bei 19 Mm.

Die Bestimmung des Brechungsvermögens ergab:

$$[\alpha]_D = 1{,}45749.$$

Das spec. Gewicht betrug:

$$d\,\frac{20°}{20°} = 0{,}9437.$$

Molekularrefraction.

Berechnet für $C_{10}H_{16}C_5H_{10}O_2$: Nach Conrady's Zahlen	Gefunden:
68,80	68,73 (20°).

Die Bestimmung des Drehungsvermögens ergab:

$$\alpha_D = -30'.$$

Bei der Verseifung der obenbeschriebenen Ester des Isofenchylalkohols wird ein Alkohol erhalten wie bei Bertram

[1]) Compt. rend. 126, 756 (1898).

und Helle mit dem Schmelzpunkt 61,5°, aber mit anderem Drehungsvermögen, wie aus folgenden Angaben ersichtlich.

$s = 0{,}0813$; L (Alkohol) $= 2{,}949$; $p = 2{,}68$; $d = 0{,}796$; $t^0 = 20^0$; $l = 50$ Cm.; $\alpha_D = +30^0$; $[\alpha]_D = +45^0\ 40'$.

Auf solche Weise kann man nach den oben angeführten Thatsachen zu dem Schluss gelangen, dass das käufliche Camphen aus einem Gemisch von zwei Isomeren besteht; eins derselben verbindet sich mit organischen Säuren unter oben beschriebenen Bedingungen und ergiebt eine theoretische Ausbeute an Ester des Isobornylalkohols, das andere Isomere, welches in sehr geringer Menge im Rohcamphen enthalten ist, bildet nicht solche Ester.

Das Rohfenchen besteht, ähnlich wie das Camphen, gleichfalls aus zwei Kohlenwasserstoffen, von denen der eine sich mit organischen Säuren verbindet und sich zu Estern des Isofenchylalkohols umwandelt; der andere verbindet sich nicht mit Säuren. Das letzte Isomere ist im Rohfenchen in so bedeutenden Mengen enthalten, dass es uns gelungen ist, es zu isoliren und ganz bestimmt zu charakterisiren.

Es fragt sich jetzt, welcher Art ist die Constitution dieser Isomeren des Camphens und Fenchens, welche die Ester des Isobornyl- und Isofenchylalkohols geben?

Diese Frage wird durch folgende einfache Annahmen erklärt. Die Thatsache, dass das Camphen und Fenchen, indem sie bei obenbeschriebenen Bedingungen organische Säuren addiren, ähnlich reagirend wie die Aethylenkohlenwasserstoffe, welche bei der Doppelbindung ein primär-tertiäres, secundär-tertiäres und tertiär-tertiäres Kohlenstoffatom besitzen, giebt uns Grund anzunehmen, dass sich in den beiden obenerwähnten Kohlenwasserstoffen eine Doppelbindung von ähnlichem Charakter wie bei dem tertiären Kohlenstoffatom befinden muss.

Eine derartige Doppelbindung kann sich bei ihnen entweder im Ringe, natürlich mit Ausnahme der primär-tertiären, oder aber in der Seitenkette befinden.

Die Annahme der Gegenwart einer Doppelbindung im Ringe bei diesen Kohlenwasserstoffen schliesst sich aus folgenden Erwägungen aus. Wenn solche Kohlenwasserstoffe, wie das Tetrahydrotoluol, Menthomenthen und Carvomenthen nicht Ester nach meinem Verfahren geben, aber aus dem

Camphen und Fenchen solche erhalten werden, so bedeutet das, dass der Charakter und die Lage der Doppelbindung in diesen Kohlenwasserstoffen verschieden ist, und wenn in den ersteren drei die Doppelbindung zweifellos sich im Ringe befindet, so muss sie sich in beiden letzten in der Seitenkette befinden.

Diese Annahme der Gegenwart einer Doppelbindung bei der Seitenkette, den Isomeren des Camphens und Fenchens, welche leicht organische Säuren unter Einwirkung von Zinkchlorid addiren, folgt nicht nur aus der Aehnlichkeit dieser Kohlenwasserstoffe, wie das Isobutylen und das asymmetrische Methyläthyläthylen zu reagiren, aus der Unähnlichkeit mit den anderen hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, sondern auch daraus, dass das Dipenten unter denselben Bedingungen, wie es Schindelmeiser in unserem Laboratorium bewies, mit organischen Säuren Derivate giebt, die dem Terpineol und den Produkten entsprechen, welche sich auf Kosten der Doppelbindung in der Seitenkette aber nicht im Ringe bilden.

Weiter wird diese Folgerung noch dadurch berechtigt dass nach dem Verseifen der nach meinem Verfahren dargestellten Ester aus Camphen der tertiäre Alkohol Isoborneol erhalten wird. Folglich konnten seine Ester sich nur auf Kosten desjenigen Kohlenwasserstoffs bilden, welcher wenigstens ein tertiäres Kohlenwasserstoffatom bei der Doppelbindung besitzt.

Da aber ein solches Kohlenwasserstoffatom sich weder in der Constitutionsformel von Bredt noch in der von Tiemann befindet, so bleibt nur noch eins übrig, sie für nicht entsprechend (nicht richtig) anzunehmen. Die oben angeführten Erwägungen berücksichtigend, könnte man die Constitutionsformel des Camphens nach Bredt oder Tiemann derart umändern, dass man die Doppelbindung zur Diagonalbindung so verlegt, dass in ihr das tertiäre Kohlenstoffatom bei der Doppelbindung im Ringe läge.

Aber eine solche Lage der Doppelbindung stimmt nicht mit den obigen Erwägungen überein, ebenso nicht mit den vielfachen thatsächlichen Ergebnissen, welche bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs erhalten wurden.

Es bleibt daher nach allen Erwägungen nur übrig, in dem käuflichen Camphen ein Isomeres mit einer Doppelbindung an einem tertiären Kohlenstoffatom nur in der

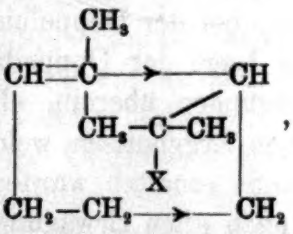
Seitenkette anzunehmen und es für ganz anders constituirt anzusehen, als es bisher angenommen wurde. Man kann aber auch zulassen, dass die Doppelbindung sich in diesem Kohlenwasserstoff im Ringe befindet und nur seine Eigenschaften zu Gunsten der leichten Reactionsfähigkeit mit organischen Säuren in der Richtung der Diagonalbindung verändert. Dieser Zulassung steht im Wege, dass das Pinen, welches ausser der Doppelbindung im Ringe noch eine Diagonalbindung besitzt, nach meinem Verfahren keine Derivate giebt, welche sich auf Kosten der Doppelbindung bilden (das Pseudopinen gelang es uns nicht im Pinen nach meinem Verfahren zu finden), — aber nur solche Produkte, welche bei der Auflösung der Diagonalbindung (Piceanring) nach verschiedener Richtung entstehen.[1])

---

[1]) Der Piceanring kann sich nach zwei Richtungen auflösen. Indem sie sich nach der einen von ihnen auflöst, giebt sie Derivate des Terpineols, welche durch innere Condensation, in Uebereinstimmung mit den bestehenden Erklärungen, sich in Borneolderivate umwandeln.

Die Auflösungsrichtung der Diagonalbindung des Pinens ist aber nicht die einzige, da durch sie es gar nicht möglich ist, die Bildung der Derivate des Fenchylalkohols aus dem Pinen zu erklären, ohne complicirte Umwandlungen zuzulassen oder ohne eine Beimengung von Fenchen anzunehmen.

Nach meiner Ansicht kann man die Entstehung der Fenchylderivate aus dem Pinen unter der Einwirkung der Benzoësäure, wie es Bouchardat und Lafont (Compt. rend. **113**, 531; **126**, 755) zeigten, unter der Einwirkung von Trichloressigsäure nach Reychler, und endlich der Monochloressigsäure und Essigsäure in Gegenwart von Zinkchlorid nach meinem Verfahren, wie es in meinem Laboratorium Schindelmeiser zeigte, ganz einfach ohne Zulassungen complicirter Umwandlungen erklären, eben auf folgende Weise. Das Pinen, indem es ein Molekül Säure unter oben angeführten Bedingungen addirt, giebt folgende intermediäre Verbindung



welche nach der Addition eines zweiten Moleküls der Säure jetzt an der Stelle der Doppelbindung in folgende zwei Produkte übergeht:

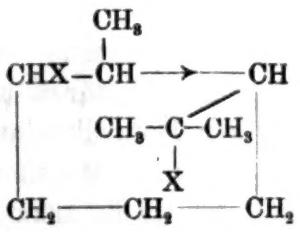
Die Frage aber über die Lage der Doppelbindung selbst im Camphen wird ihrerseits durch folgende Erwägung aufgeklärt.

Die Entstehung des Camphens aus den Derivaten des tertiären Isobornylalkohols nöthigt uns, es für ein directes Derivat dieses Alkohols anzusehen, welches sich aus ihm ohne jede Umlagerung bildet. Die oben bewiesene Unmöglichkeit der Gegenwart einer Doppelbindung im Ringe des Camphens zwingt uns anzunehmen, dass am Verlust der Wasserelemente (oder der entsprechenden Gruppen, wenn es sich um die Derivate dieses Alkohols handelt) aus dem Isobornylalkohol eine der Seitenkette theilnimmt, welche sich dabei an dem Kohlenstoffatom befindet, an welchen die Hydroxylgruppe gebunden ist.

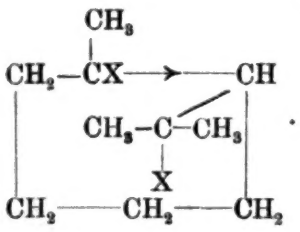
Aus den angeführten verschiedenen theoretisch möglichen Constitutionsformeln des Camphens, entsprechend solchen Anforderungen, und ebenso aus allen Umwandlungen sowohl seiner selbst als auch den Umwandlungen des Camphers und Borneols würde am meisten die Constitutionsformel des Camphens befriedigen, welche zuerst von Tiemann vorgeschlagen wurde, aber

---

I

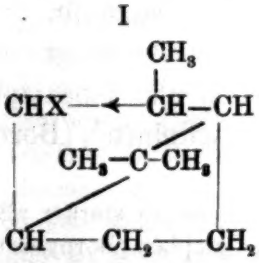


II

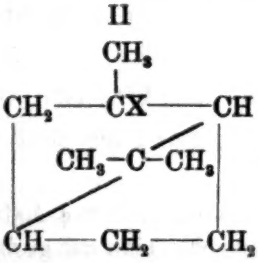


Diese beiden Verbindungen geben nach der Abspaltung eines Moleküls Säure entweder Derivate des Fenchyl- oder Isofenchylalkohols:

I



II



Diese Erklärung ist durchaus nicht hypothetischer, als die Erklärung von Wagner und Semmler über die Entstehung der Bornylderivate aus dem Pinen.

nur mit der Umänderung, die in ihr von Wagner gemacht wurde, wenn es nur erwiesen sein würde, dass die Seitenketten im Camphene sich in der Orthostellung zu einander befinden und dass bei der Auflösung der vorausgesetzten Diagonalbindung sich trisubstituirte Derivate des Hexahydrobenzols bilden.

Da aber directe Ergebnisse fehlen, so bleibt nur übrig, die Constitutionsformel des Camphens von Borneol oder Campher abzuleiten, wobei in den letzten beiden Verbindungen bestimmte Umwandlungen zugelassen werden müssen; in Uebereinstimmung damit müssen die von verschiedenen Forschern für das Camphen vorgeschlagenen Formeln umgeändert werden.

Nachdem auf diese Weise festgestellt war, dass das käufliche Camphen fast ausschliesslich aus dem Isomeren mit der Doppelbindung in der Seitenkette besteht, was ganz mit der Bildung des Camphenylons (Wagner) bei der Oxydation des Camphens mit dem Permanganat übereinstimmt, ist noch aufzuklären, welche Constitution dem anderem Isomeren des Camphens zukommt, welches in sehr geringen Mengen in dem käuflichen Camphen enthalten ist.

Die Unfähigkeit dieses Camphens, sich unter oben angeführten Bedingungen mit organischen Säuren zu verbinden, weist auf seine zweifellose Aehnlichkeit einerseits mit den Aethylenkohlenwasserstoffen mit secundär-secundärem und primär-secundärem Kohlenstoffatom bei der Doppelbindung hin, anderseits aber auch auf das Tetrahydrotoluol, Menthomethen und Carvomenthen; sie giebt uns auch das Recht anzunehmen, dass dieses zweite Isomere des Camphens die Doppelbindung im Ringe bei dem secundär-secundären Kohlenstoffatom enthält und das echte Derivat des Borneols vorstellt.

Dieser Schluss wird durch folgendes bestätigt: es ist bekannt, dass das Gemisch von Camphen und Isocamphen, welches von Wagner aus dem Jodwasserstoffpinen[1]) (Bornyljodid?)

---

[1]) Das Verhalten des Jodwasserstoffpinens zu starker alkoholischer Kalilauge, welches eine nur geringe Menge Camphen (Bornylen) giebt, genügt nicht zur Behauptung, dass dieses Jodid reines Bornyljodid ist. Es drängt sich von selbst die Frage auf, warum sich nicht das ganze Jodid zu Camphen umwandelt, sondern nur ein Theil desselben. Diese Thatsache kann man entweder dadurch erklären, dass dieses Jodid kein

erhalten wurde, bei der Bearbeitung mit Essigsäure in Gegenwart von Schwefelsäure nach der Methode von Bertram und Walbaum[1]), wie es Wagner zeigte, sich so weit mit der Essigsäure verbindet, als in ihm das Isocamphen (Isobornylen) enthalten ist, das Camphen (Bornylen) tritt nicht in Reaction.[2]) Dasselbe findet auch augenscheinlich bei unserer Methode, bei der Esterification der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe statt, da sie dem Verfahren von Bertram und Walbaum ähnlich ist, wie es in unserem Laboratorium von Herrn Schindelmeiser durch Vergleich dieser Methoden untereinander festgestellt worden ist.

Zur Frage über die Constitution des Fenchens übergehend, muss bemerkt werden, dass alles oben über das Camphen Gesagte im gleichen Maase auf diesen Kohlenwasserstoff bezogen werden kann, nur mit dem Unterschiede, dass die Frage hier einfacher entschieden wird.

Wenn wir die Constitution des Fenchylalkohols, wie sie ihm von Wallach gegeben worden ist, für richtig anerkennen, woran zu zweifeln kein Grund vorliegt, so wird eines der Fenchene diesem Alkohol entsprechen und die Doppelbindung im Ringe enthalten. Dieser Kohlenwasserstoff wird den Menthenen

---

secundäres, kein Bornyljodid ist, oder dadurch, dass es als secundäres fast ganz während der Reaction in tertiäres isomerisirt wird, oder auch endlich damit, dass es aus einem Gemisch von secundärem und tertiärem Isomeren besteht.

Wenn es ein secundäres Jodid ist, so isomerisirt sich in solchem Fall das aus ihm entstandene anfängliche Camphen unter der Einwirkung der starken alkoholischen Lauge zu Isocamphen. Wenn es ein tertiäres ist, so kann das Umgekehrte eintreten, d. h. das Isocamphen isomerisirt sich theilweise zum Camphen. Das ungleiche Verhalten dieses Jodids zum Kaliumphenolat und zu starken alkoholischen Alkalilaugen unterstützen die oben ausgesprochene Folgerung, theilweise auch die letztere von ihnen über die mögliche Isomerisation des Isocamphens unter der Einwirkung der lang dauernd siedenden alkoholischen Alkalilauge zum Camphen. Dafür, dass eine solche Isomerisation möglich ist, hat man einige Thatsachen, unter anderem nach unseren Untersuchungen über das Fenchen. Zur Ausscheidung derartiger Zweifel sind natürlich entsprechende Versuche nöthig, welche in den Versuchen von Wagner fehlen.

[1]) Dies. Journ. [2] **41**, 1.

[2]) Ber. **33**, 2122 (1900).

am ähnlichsten sein und sich wie dieses in Gegenwart von Zinkchlorid nicht mit organischen Säuren verbinden.

Ein Kohlenwasserstoff mit gerade solchen Eigenschaften wurde von uns bei der Bearbeitung des Rohfenchens nach unserem Verfahren isolirt.

Dieser Kohlenwasserstoff entspricht zweifellos dem Camphen von Tschugaeff, er unterscheidet sich indessen erstens von ihm durch die Anwesenheit des tertiären Kohlenstoffatoms bei der Doppelbindung und zweitens wird er ein Derivat des Metacymols sein.

Die Constitution dieses Fenchens wurde zuerst von Wallach und in allerletzter Zeit auch von ihm durch Ergänzungsversuche bestätigt. Die Oxydation dieses Fenchens wird jetzt bei uns ausgeführt. Das andere Isomere des Fenchens, dessen Bildung aus dem Fenchylalkohol anormal ist und von Niemandem vor uns vorausgesehen war, entspricht dem Iso-Camphen (Isobornylen) und hat die Constitution, welche ihm von uns zuerst gegeben worden ist.

Dieses zweite Fenchen, welches dem Isofenchylalkohol entspricht, bildet sich aus ihm (oder aus seinen Haloidanhydriden) durch Verlust der Elemente des Wassers unter Theilnahme der Methylgruppe.

Folglich hat dieses Fenchen die Doppelbindung in der Seitenkette bei dem primär-tertiären Kohlenstoffatom und ist dem Isocamphen, den Olefinen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen gleicher Constitution ähnlich. Bei der Esterification des Rohfenchens nach unserer Methode bildet sich nämlich aus diesem Isomeren der Ester des Isofenchylalkohols. Solch eine Folgerung stimmt mit der Bildung des Fenchocamphorons bei der Oxydation des Fenchens mit Permanganat, welche von Wallach constatirt ist, überein.

Die Frage, ob im Rohfenchen noch ein drittes Isomeres enthalten ist, wie es Wallach annimmt, unterliegt noch grossem Zweifel, erstens darum, weil nach unserem Verfahren dieses Isomere nicht entdeckt werden konnte, zweitens auch darum, weil die Thatsachen, welche Wallach zu solcher Schlussfolgerung brachten, nicht genug überzeugend sind. Jedenfalls ist diese Frage bis auf Weiteres offen.

Aus der Gesammtheit aller oben angeführten Thatsachen und Erwägungen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Die von mir ausgesprochene Behauptung, dass „das Zinkchlorid zur Entdeckung des tertiären Kohlenstoffatoms bei Doppelbindung dienen kann . . . .“ hat sich als durchaus richtig erwiesen, nur mit der Beschränkung, dass eine derartige Doppelbindung in den hydroaromatischen Verbindungen nur dann entdeckt wird, wenn sie sich in der Seitenkette aber nicht im Ringe befindet.

2. Die oben von mir beschriebene Methode der Esterification hydroaromatischer Kohlenwassertoffe mit der Aethylenbindung in der Seitenkette ist besser als die Methode von Bertram und Walbaum, wie in unserem Laboratorium durch Vergleichsversuche festgestellt wurde.

3. Das von mir vorgeschlagene Verfahren gab die Möglichkeit zu beweisen, dass das käufliche Camphen und das Fenchen aus zwei chemischen Isomeren bestehen, von denen das eine die Doppelbildung in der Seitenkette, das andere in dem Ringe besitzt.

Die Verschiedenheit in der Reactionsfähigkeit der beiden Isomeren des Fenchens gab die Möglichkeit, eines derselben in reiner Form zu isoliren. Dasselbe Verfahren kann auch zweifellos zur Trennung der Camphene dienen.[1])

4. Bei der Umwandlung secundärer hydroaromatischer Alkohole in entsprechende Haloïdanhydride nach bekannten Methoden, wird, wie wir feststellten, ein Gemenge secundärer Derivate mit tertiären erhalten, letztere vorherrschend. Ein derartiges Gemenge von Haloïdanhydriden giebt beim Ab-

[1]) In der Nr. 13 der Ber. d. J. S. 3283 beschreibt Zelinsky zwei Camphene aus l- und r-Borneol als flüssige Kohlenwasserstoffe. Zelinsky's Camphene krystallisiren darum nicht, weil sie Beimengung von Isomerisationsprodukten (von Fenchen oder Pinen?), welche sich auf Kosten der entstandenen Ameisensäure gebildet haben, enthalten. Nebenbei gesagt, ist es uns viel früher als Zelinsky beim Bearbeiten des r-Borneol $[\alpha]_D = 33^\circ 44'$ mit entwässerter Oxalsäure gelungen, neben flüssigem Camphen noch eine gesättigte optisch active $+ 38^\circ 26'$ krystallinische Verbindung von dem Schmelzp. 105,5° zu gewinnen. Dabei möchten wir Hrn. Zelinsky in Erinnerung rufen, dass die Oxalsäure von uns zur Darstellung des Trimethyläthylens (dies. Journ. [2] 54, 485) und des Pinakolins aus dem Pinakon (Chem. Zeit. 1899, Nr. 29) angewandt wurde.

spalten der Haloidwasserstoffsäuren nach bekannten Regeln natürlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, welche jedem der Haloïdanhydride entsprechen. Die tertiären Haloïdanhydride, welche durch Isomerisation der secundären, oder durch die intermediären Bildungsstufen von Kohlenwasserstoffen, oder durch die Umlagerung der Atome im Molekül entstehen, verlieren leichter die Haloïdwasserstoffsäuren, als die secundären.

5. Die von mir entdeckte Synthese in der Fettreihe unter Einwirkung von Zinkchlorid ergab ihre Anwendbarkeit in der hydroaromatischen Reihe.

Die Methode für Synthesen hat eine ebenso theoretische als auch praktische Bedeutung wie die Synthesen nach Friedel und Crafts; die Fälle, in welchen sie anwendbar ist, erwiesen sich als sehr zahlreich.

Zur Zeit ist es mir gelungen, zu beobachten, dass die hydroaromatischen Verbindungen mit verschiedenen Functionen, welche eine Doppelbindung im Ringe und in der Seitenkette haben, aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette und endlich Verbindungen der Fettreihe mit vielfacher Bindung in Gegenwart von Zinkchlorid mit Säuren, mit Chloranhydriden und Säureanhydriden, mit Haloidanhydriden der Alkohole reagiren.

Die Einzeluntersuchung der zahlreichen Verbindungen, welche dabei erhalten werden, verspricht nicht wenige neue und interessante Ergebnisse. Ich hoffe, dass die Forscher die von mir vorgeschlagene Methode nicht ohne entsprechende Berücksichtigung lassen werden. In der nächstfolgenden Abhandlung werden Thatsachen mitgetheilt werden, welche sich auf die nach meinem Verfahren ausgeführte Esterification von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen mit zwei Doppelbindungen beziehen. An dem experimentellen Theil betheiligten sich die Herren Schindelmeiser und Lutschinin; ich halte es für eine angenehme Pflicht, ihnen meinen Dank auszusprechen.

Dorpat (Jurjew), den 21. Oct./3. Nov. 1901.

Mittheilungen aus W. Staedel's Laboratorium, Technische Hochschule zu Darmstadt.

I. Methylirung der Nitrotoluidine.

Alexander v. Tatschaloff: Methylirung des o-Nitro-o-toluidins.

Das o-Nitro-o-Toluidin (Schmelzp. 91,5°)[1]) wurde dargestellt durch partielle Reduktion von technischem v-s-Dinitrotoluol 1.2.6.[2]) mittelst der theoretischen Menge alkoholischer Schwefelammoniumlösung von bekanntem Gehalt und wurde einmal umkrystallisirt. Zum Zwecke der Methylirung desselben nach der Methode von H. Reinhardt und W. Staedel[3]) war erforderlich das

Bromhydrat des o-Nitro-o-Toluidins.

60 Grm. der reinen Base wurden allmählich eingetragen in ca. das Doppelte ihres Gewichts an 40 procent. Bromwasserstoffsäure, wobei die ersten Antheile sich leicht lösten; um alles zu lösen, musste erwärmt und auf das ca. dreifache Volum mit Wasser verdünnt werden.

Das Bromhydrat krystallisirte beim Erkalten der Lösung je nach der Concentration in ineinander verwachsenen Blättchen, breiten oder langen, dünnen Nadeln von gelblich-weisser Farbe. Das Salz dissociirt beim Behandeln mit reinem Wasser.

Ausbeute 91 Grm. (theor. 92 Grm.).

Jodhydrat des o-Nitro-o-Toluidins.

Beim Eintragen der Base in überschüssige, verdünnte Jodwasserstoffsäure wurde sie leicht gelöst. Durch Verdunsten der Lösung in einem evacuirten Exsiccator von dunklem Glas schieden sich nach mehreren Tagen wohlgeformte, zum Theil grosse, compakte Krystalle des Jodhydrats aus, welche in

[1]) Bernthsen, Ber. 15, 3018.
[2]) Staedel, Ann. Chem. 217, 205 u. 225, 384.
[3]) Ber. 16, 29.

einer Portion rhomboëdrische, in einer andern flachprismatische Form hatten. Leider waren sie durch aus der Jodwasserstoffsäure ausgeschiedenes Jod braun gefärbt, so dass auch die Ausbeute zu hoch ausfiel. Es gelang nicht, das Jodhydrat aus Wasser umzukrystallisiren, da es durch dieses dissociirt, und auch nicht aus Alkohol, da es darin zu leicht löslich ist. — Beim Versuch, das Jodhydrat durch Erhitzen mit Aethylalkohol in geschlossener Röhre zu äthyliren, verlief (wahrscheinlich in Folge der reducirenden Wirkung des Jodwasserstoffs) die Reaktion anders als gewünscht und es wurde nur ein nicht zur Untersuchung geeignetes, harziges Produkt erhalten.

Methylirung des o-Nitro-o-Toluidinbromhydrats.

Zur Methylirung des Bromhydrats wurde dasselbe in Portionen von ca. 20 Grm. mit den für die Darstellung des entsprechenden Ammoniumbromids erforderlichen Mengen Methylalkohol (auf 1 Mol. Bromhydrat 3 Mol. Methylalkohol nebst 5% Ueberschuss) 6—10 Stunden lang auf 100°—110° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich ätherisch riechendes Gas unter starkem Druck; der dunkelrothe, flüssige Inhalt erstarrte beim Schütteln zu einer bräunlichen Krystallmasse, welche mit Wasser, worin sie sich leicht löste, herausgespült wurde. Die Lösung war aber trüb durch ausgeschiedene braune Oeltröpfchen. Nach Verjagen des überschüssigen Methylalkohols wurde die noch stärker verdünnte, wässrige Flüssigkeit 4—5 mal mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt, welcher die Oeltröpfchen löste.

A) Aetherische Lösung.

Die ätherische Lösung wurde von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und von einer geringen braunen Verunreinigung abfiltrirt. Nach Verdunsten des Aethers hinterblieb ein rothgelbes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches weder bei längerem Stehen im Exsiccator, noch in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz zum Erstarren gebracht werden konnte. Um es von eventuell anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, wurde das Oel mit überhitztem Wasserdampf destillirt, wobei es zwar langsam, aber nahezu vollständig über-

ging mit Hinterlassung eines nur geringen harzigen Rückstands. Das wässrige Destillat wurde wieder mit gewaschenem Aether zweimal ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über geglühter Pottasche getrocknet und durch Durchsaugen von trockner Luft von Aether befreit, wobei die Base wieder ölig zurückblieb. Während nun das Oel beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck sich bei ca. 300° zersetzte, unter Auftreten eines Geruchs nach Häringslake (Dimethylamin), liess es sich unter vermindertem Druck destilliren und zwar bei 9,5—10 Cm. Hg bei dem constanten Siedepunkt von 191°—192°. Ein Theil des Destillats, in eine Kältemischung von Kohlensäureschnee und Aether gebracht, erstarrte zu einer hellgelben, krystallinischen Masse. Als eine kleine Menge davon jetzt der übrigen Flüssigkeit eingeimpft wurde, bewirkte dies ein langsames Krystallisiren derselben in grossen, compakten, durchsichtigen, goldgelben Krystallen. Nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier betrug die Menge des so erhaltenen Produkts 45 Grm. aus 89 Grm. Bromhydrat der primären Base, entsprechend 65,5 % der Theorie, berechnet auf $C_6H_3.CH_3.NO_2.N(CH_3)_2$. Die Analyse ergab auf diese Formel stimmende Zahlen:

I. 0,3067 Grm. Subst. gaben 0,6745 Grm. CO_2 u. 0,1935 Grm. H_2O.
II. 0,3395 Grm. Subst. gaben 0,7442 Grm. CO_2 u. 0,2104 Grm. H_2O.
III. 0,1385 Grm. Subst. gaben 18,4 Cm. N bei 11,5° und 758 Mm. B.
IV. 0,2218 Grm. Subst. gaben 29,6 Cm. N bei 10,9° u. 758,5 Mm. B.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
C	60,00	59,98	59,78	—	—
H	6,67	7,01	6,88	—	—
N	15,55	—	—	15,76	15,88 %.

Als Schmelzpunkt der zur Analyse benutzten Krystalle wurde 25° — 25,50° gefunden. Die Substanz krystallisirte aus absolutem Aether beim Verdunstenlassen desselben über Schwefelsäure (nach Zugabe eines Körnchens fester Substanz) in abgestumpften, quadratischen, treppenartig abgestuften (flachen) Pyramiden. — Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroin.

B)

Die mit Aether ausgeschüttelte, wässrige Lösung des Inhalts der verschiedenen Röhren, in welcher die Anwesenheit

des der gefundenen tertiären Base entsprechenden Ammoniumbromids $C_6H_3.\underset{(6)}{NO_2}.\underset{(1)}{CH_3}.N(\underset{(2)}{CH_3})_3Br$ zu vermuthen war, wurde auf dem Wasserbade stark concentrirt, wobei reichlich Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwichen. Die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem körnigen Krystallbrei, der sich nicht gut aus Wasser (damit entstand eine dunkle Lösung), wohl aber aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisiren liess. Es wurden so 13 Grm. hellgraubraune Blättchen erhalten, die sich bei näherer Prüfung ihres Verhaltens gegen Alkali nicht als Ammoniumbromid, sondern als Bromhydrat der tertiären Base erwiesen und identisch waren mit einem aus reiner tertiärer Base hergestellten Bromhydrate.

Es wurden nun die verschiedensten Versuche angestellt, um obiges Bromhydrat durch weiteres Erhitzen mit Methylalkohol bezw. die freie tertiäre Base durch Erhitzen mit Methyljodid in die entsprechenden Ammoniumverbindungen zu verwandeln, jedoch wurde immer nur die tertiäre Base (bezw. ihr Bromhydrat) unverändert zurückerhalten.

Ad. Haibach: Methylirung des symmetrischen Nitrotoluidins,

$$C_6H_3.\underset{1}{CH_3}.\underset{3}{NH_2}.\underset{5}{NO_2}.$$

Das symmetrische Nitrotoluidin wurde dargestellt durch Reduktion des symmetrischen Dinitrotoluols[1]) und dieses wiederum aus s-Dinitro-p-toluidin durch Diazotiren und Zersetzen der Diazoverbindung.[2]) — Das s-Dinitro-p-toluidin wurde auf zweierlei Weise dargestellt und zwar ausgehend:

a) vom m m-Dinitro-p-kresol[3]) — Natriumsalz — Silbersalz — Methyläther[4]) — Dinitro-toluidin[5]);

b) vom p-Toluidin-p-acettoluidin — Dinitro-p-acettoluidin[6]) — Dinitro-p-toluidin.

---

[1]) Staedel, Ann. Chem. 217, 199.
[2]) Staedel, das. 217, 190.
[3]) Staedel, das. 217, 53; 224, 139.
[4]) Staedel, das. 217, 167. [5]) Staedel, das. 217, 186.
[6]) Staedel, das. 217, 186.

Bromwasserstoffsaures Nitrotoluidin.

5 Grm. s-Nitrotoluidin wurden eingetragen in so viel 48 procent. Bromwasserstoffsäure, dass sich beim Erwärmen alles löste. Beim Erkalten schied sich das bromwasserstoffstoffsaure s-Nitrotoluidin in dünnen, fast farblosen Blättchen aus. Aus der Mutterlauge wurde keine Krystallisation mehr erhalten. — Das Salz wird sowohl in festem Zustande beim Uebergiessen mit Wasser, als auch beim Verdünnen seiner Lösung in überschüssiger Bromwasserstoffsäure dissociirt. 18 Grm. Nitrotoluidin gaben 25 Grm. Salz.

Methylirung des bromwasserstoffsauren s-Nitrotoluidins.

Die Methylirung verlief ganz analog der des Nitroanilins.[1]) Durch Erhitzen des bromwasserstoffsauren Nitrotoluidins mit Methylalkohol wurde das bromwasserstoffsaure Salz des s-Nitrodimethyltoluidins (stets, auch bei Anwendung eines Ueberschusses) und das Trimethyl-s-nitrotolyl-ammoniumbromid erhalten mit analogen Eigenschaften wie die entsprechenden Derivate des m-Nitroanilins.

Ausführung der Versuche.

Das bromwasserstoffsaure Nitrotoluidin wurde $3^1/_2$ Stunden lang mit der Hälfte mehr Methylalkohol als für Darstellung des Ammoniumbromids erforderlich im Schiessofen auf 100° bis 115° erhitzt.[2]) Das Reactionsprodukt, eine tiefrothe Flüssigkeit, erstarrt bald nach Oeffnen der Röhre zu einem Krystallbrei, bestehend aus dem Bromhydrat der tertiären Base und dem Bromid der Ammoniumbase. Beim Uebergiessen mit Wasser lösten sich die Krystalle, indem sich ein rother Niederschlag (freie tertiäre Base durch Zersetzung des Bromhydrats) ausschied. Derselbe wurde durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von der wässrigen Lösung getrennt, worin das Bromid der quaternären Base zurückbleiben musste.

---

[1]) Staedel u. Bauer, Ber. 19, 1939.

[2]) Wie sich später herausstellte, genügt eine Erwärmung auf 100°.

a) s-Nitro-dimethyltoluidin,

$$C_6H_3 . \underset{(1)}{CH_3} \underset{(3)}{N(CH_3)_2} \underset{(5)}{NO_2}.$$

Beim Verdunsten des gelben, ätherischen Auszugs blieben grosse, flache, gelbrothe Krystalle zurück, welche von 42°—48° schmolzen. Zur bessern Reinigung wurde die Substanz mit Wasserdampf destillirt, wobei 5 Grm. mit 2 Liter Wasser als dickes rothes, bald erstarrendes Oel übergingen. Die Gelbfärbung des Wassers zeigte eine allerdings nur sehr geringe Löslichkeit des Körpers in Wasser an. Nach dem Ausschütteln des Destillats mit Aether und dem Verdunsten des letzteren blieb die Substanz in prächtig dunkelroth gefärbten, grossen, rhombischen, flachen Pyramiden zurück vom Schmelzp. 48°—50°. Da die Substanz noch mit einem ätherischen Geruch behaftet war und bei der Analyse 1,9 % und 1,2 % H mehr ergab als die Formel $C_6H_3.NO_2.CH_3.N(CH_3)_2$ verlangt, so wurde eine Probe 1 Stunde lang bei 80° erhitzt, wobei sie unter Verschwinden des ätherischen Geruchs eine Gewichtsabnahme von 1,17 % erfuhr. Der nun bei 50°—51° schmelzende Körper ergab folgende Zahlen:

	Angewandt:	Erhalten:
1.	0,2054 Grm.	0,1238 Grm. H_2O = 6,69 % H
		0,4566 Grm. CO_2 = 60,62 % C.
2.	0,3025 Grm.	

Gefunden: 45,8 Ccm. N bei 27,5° und 751 Mm. = 16,22 % N.

	Berechnet auf $C_6H_3.CH_3NO_2.N(CH_3)_2$:	Gefunden:
C	60,00	60,62 %
H	6,66	6,69 „
N	15,53	16,22 „.

b) Trimethyl-s-Nitrotolylammoniumbromid.

Die von der ätherischen Lösung der tertiären Base getrennte, schwach carmoisinroth gefärbte wässrige Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei Dämpfe von Bromwasserstoffsäure entwichen (von der Zersetzung des Bromhydrats der tertiären Base herrührend). Die nach starkem Einengen tief dunkel gefärbte Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer aus farblosen, nadelförmigen Krystallen be-

stehenden Masse. Dieselbe liess sich unzersetzt zweimal aus Wasser, worin sie äusserst leicht löslich ist, umkrystallisiren. Die Substanz krystallisirt aus stark concentrirter Lösung in langen, dünnen, schwach gelblich gefärbten Nadeln, aus etwas verdünnterer Lösung bei längerem Stehen in compacten, rhombischen Säulen (bis 10 Mm. lang und bis 3 Mm. dick). In Aether und Alkohol ist die Substanz unlöslich. Bei längerem Stehen an der Luft verwittern die Krystalle.

6,4556 Grm. Substanz verloren nach vierwöchentlichem Stehen im Exsiccator, zunächst über Chlorcalcium, dann über Schwefelsäure an Gewicht 0,7369 Grm. oder 11,42 % H_2O.

Berechnet auf $C_6H_3.CH_3.NO_2.N(CH_3)_3Br.2H_2O$:
11,57 % H_2O.

Bestimmung des Bromgehaltes.

a) 0,2788 Grm. wasserfreie Substanz wurde, in Wasser gelöst, zu einem Ueberschuss an feuchtem Silberoxyd gegeben und das Ganze über Nacht stehen gelassen. Der auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelte Niederschlag wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, mit Wasser nachgewaschen und bei 100° getrocknet und gewogen. — Gefunden AgBr: 0,1884 Grm. = 28,75 % Br.

b) 0,3384 Grm. wasserfreie Substanz, in salpetersaurer Lösung direct mit Silbernitrat gefällt, gaben 0,2299 Grm. AgBr oder 28,9 % Br.

	Berechnet für $C_6H_3.CH_3.NO_2.N(CH_3)_3Br$:	Gefunden: 1.	2.
Br	29,09	28,75	28,9 %.

Zersetzung der Ammoniumbase.

Zu dem aus 3 Grm. Silbernitrat gefällten Silberoxyd wurde die Lösung von 3 Grm. Ammoniumbromid gegeben, wobei sofort Geruch nach Trimethylamin auftrat. Nach mehrstündigem Stehen wurde die vom Bromsilber abfiltrirte, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in einer kleinen Retorte (mit vorgelegtem Kühler) langsam eingedampft, wobei sie sich dunkel färbte und trübte. Zur Vermeidung des Siedeverzugs wurde nach einiger Zeit Kohlensäure durchgeleitet. Mit den Wasserdämpfen ging tertiäre Base über, welche im Kühlrohr erstarrte. Während der ganzen Destillation machte sich stets ein ziemlich starker Geruch nach Trimethylamin bemerkbar. Der schliesslich hinterbleibende, dunkelrothe, zähflüssige Rückstand gab beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure eine

ziemlich lebhafte Kohlensäureentwicklung, enthielt also das kohlensaure Salz der Ammoniumbase, welches ebenso wie die freie Base sich beim Erwärmen seiner Lösung allmählich zersetzt. In der Salzsäure löste sich fast alles auf, bis auf einige Oeltröpfchen, welche in Aether aufgenommen wurden. Zur Prüfung auf etwa entstandenes Nitrokresol wurde der ätherische Auszug mit Natronlauge durchgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb tertiäre Base.

Nach Ansäuern der alkalischen Lösung wurde die Flüssigkeit neuerdings mit Aether durchgeschüttelt. Durch Verdunsten desselben wurde eine sehr geringe Menge hellgelber Kryställchen erhalten, die sich durch ihren Schmelzpunkt von 60° (Litter. 62°) als s-Nitrokresol erwiesen.

Ad. Haibach: Methylirung des o-Nitro-p-toluidins, $C_6H_3.\underset{1}{CH_3}.\underset{2}{NO_2}.\underset{4}{NH_2}$.

Das o-Nitro-p-toluidin wurde dargestellt durch partielle Reduction des gewöhnlichen Dinitrotoluols (1,2,4) mit Schwefelwasserstoff in der Kälte nach Beilstein und Kuhlberg.[1]) Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 81,5°.

Bromwasserstoffsaures Nitrotoluidin (1,2,4).

Durch Lösen des Nitrotoluidins in heisser 48 procent. Bromwasserstoffsäure wurde das bromwasserstoffsaure Salz desselben erhalten, welches sich beim Erkalten der Lösung in Form eines Krystallbreies ausschied. Aus überschüssiger Bromwasserstoffsäure krystallisirt es in grossen, dünnen, farblosen Blättchen, bei Anwendung von wenig mehr als der berechneten Menge und Verdünnung mit Wasser dagegen mit schwach röthlicher Farbe. — Dieses Salz ist gegen Wasser etwas beständiger als das entsprechende Salz des s-Nitrotoluidins, da es mit kaltem Wasser eine klare, jedoch schwach röthlich gefärbte Lösung giebt, welche sich allerdings beim Kochen zersetzt, so dass sich beim Erkalten das freie, gelbrothe Nitrotoluidin wieder abscheidet.

[1]) Ann. Chem. 155, 14.

Das Salz ist luftbeständig; dagegen verloren 0,7031 Grm. desselben bei 6tägigem Stehen über Schwefelsäure 0,1215 Grm. an Gewicht, entsprechend 17,28 % H_2O oder 3 Mol. H_2O. [Theoretisch 18,13 % berechnet auf $C_6H_3CH_3NO_2NH_2.HBr.3H_2O$].

Methylirung des bromwasserstoffsauren Nitrotoluidins (1,2,4).

Die Methylirung wurde genau in derselben Weise ausgeführt, wie beim s-Nitrotoluidin beschrieben ist.

60 Grm. bromwasserstoffsaures Salz wurden in Antheilen von je 15 Grm. in geschlossenen Röhren mit je 10 Grm. (theor. 6,2 Grm.) Methylalkohol im Schiessofen 4—5 Stunden lang auf 100°—120° erhitzt. Nach dem Erkalten befand sich in den Röhren eine dunkelrothe Flüssigkeit, mit farblosen Krystallen durchsetzt. — Beim Oeffnen der Röhren entwich unter ziemlich starkem Druck ein Gas (wohl Methyläther). — Die Flüssigkeit, aus welcher sich nun immer mehr Krystalle abschieden, wurde in Wasser gegossen, woraus sich eine geringe Menge eines dunklen Oeles absonderte. Beim Ausschütteln der ganzen Masse mit alkoholfreiem Aether löste sich das Oel bis auf eine geringe, schwarze, harzige Masse.

a) Die tertiäre Base.

o-Nitrodimethyl-p-toluidin.

Der hellgelb gefärbte Aether hinterliess beim Verdunsten ein dickes Oel von kirschrother Farbe, welches erst nach 10tägigem Stehen beim Schütteln zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrte. Da die Substanz gleichfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wurde sie zur Reinigung auf solche Weise destillirt. Das mit Aether aus dem Destillat ausgezogene rothe, dicke Oel erstarrte wieder in Eiswasser zu dünnen faserigen Krystallen vom Schmelzp. 35°. Der denselben ebenfalls anhaftende ätherische Geruch verschwand bei zweistündigem Erhitzen auf 60°—70°.

Angewandt:		Gefunden:	Berechnet:
0,2428 Grm.	H_2O:	0,1548 Grm. = 7,08 % H	6,69 % H
	CO_2:	0,5417 Grm. = 60,84 % C	60,00 % C.

b) Das Bromid der Ammoniumbase.

Trimethyl-o-nitro-p-tolylammoniumbromid,
$C_6H_3CH_3.NO_2.N(CH_3)_3Br$.

Die von der ätherischen Lösung der tertiären Base getrennte wässrige Lösung des Ammoniumbromids, welche eine tief dunkel carmoisinrothe Farbe besass, wurde auf dem Wasserbade stark eingedampft, worauf sich das Bromid beim Erkalten in schmutzig röthlich gefärbten Krystallen ausschied, welche auf dem Saugfilter von der Mutterlauge getrennt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen wurden, wodurch ihre Farbe heller wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurde so das Bromid in fast farblosen, rhombischen Prismen und Pyramiden erhalten. Dieselben enthalten ein halbes Molekül H_2O.

2,6942 Grm. verloren nach dreistündigem Erhitzen auf 110° an Gewicht 0,0784 Grm., entsprechend 2,9 % H.

Berechnet auf $[2C_6H_3CH_3NO_2N(CH_3)_3Br + H_2O]$:

H_2O	3,17 %.

Bestimmung des Bromgehaltes.

0,2496 Grm. wasserfreie Substanz gaben mit Silbernitrat 0,1684 Grm. AgBr = 28,7 % Br.

Berechnet für $C_6H_3.CH_3.NO_2.N(CH_3)_3Br$:

Br	29,09 %.

Ueber die Ausbeute ist Folgendes zu sagen:

Bei der Methylirung des 1,2,4-Nitrotoluidins wird weitaus der grösste Theil in das Ammoniumbromid übergeführt; so wurden aus 60 Grm. bromwasserstoffsaurem Nitrotoluidin erhalten 10 Grm. tertiäre Base und 39 Grm. Ammoniumbromid

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass das bromwasserstoffsaure Nitrotoluidin 3 Mol. und das Ammoniumbromid $^1/_2$ Mol. Wasser enthält.

Nehmen wir an, es sei in den 10 Grm. der tertiären Base die ganze entstandene Menge derselben erhalten worden, so wären hierzu nöthig 15,9 Grm. bromwasserstoffsaures s-Nitrotoluidin. Also sind 60—15,9 = 44,1 Grm. Salz in Ammoniumbromid übergeführt worden, entsprechend 43 Grm. Ammonbromid (theoretisch). Erhalten wurden 39 Grm. oder 90 % der Theorie.

O. Staden: Methylirung des p-Nitro-o-toluidins.

Das zu den Methylirungsversuchen erforderliche Bromhydrat wurde durch Auflösen eines p-Nitro-o-toluidins, Schmelzpunkt 107°[1]), in einem kleinen Ueberschuss schwach erwärmter 48 procent. Bromwasserstofflösung und Erkaltenlassen der Lösung in Form kleiner, glänzender, schwach röthlich gefärbter Krystalle erhalten. Die Ausbeute entsprach fast genau der Berechnung. Das Salz löst sich leicht in Wasser, schwer in wässrigem Bromwasserstoff.

Die Analyse entsprach der Formel $C_6H_3CH_3NH_2NO_2$, HBr.

0,2742 Grm. gaben 0,2203 Grm. Bromsilber, entsprechend 34,18 % Br; die Formel verlangt 34,61 %.

Je 10 Mol. dieses Bromhydrats wurden mit je 22 Mol. Methylalkohol ca. 6 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Die Methylirung war alsdann beendet. Die Reactionsmasse, schwach röthlich, theilweise krystallisirt, wurde in Wasser gebracht, wobei sich ein Oel in reichlicher Menge ausschied und die Krystalle sich lösten. Beim Ausschütteln der verdünnten wässrigen Lösung mit viel Aether wurde die ganze Menge tertiärer Base von Aether gelöst und die wässrige Lösung gab beim Verdampfen nur einen Rückstand von Krystallen des Bromids der Ammoniumbase. Das zuerst vorhandene Bromhydrat der tertiären Base wurde also durch Wasser vollständig zersetzt, wenn die hierbei entstandene freie Base durch Aether entfernt wurde.

Aus der ätherischen Lösung wurde die tertiäre Base, das p-Nitrodimethyl-o-toluidin zunächst als gelbrothes Oel erhalten. Nachdem dieses jedoch im Vacuumapparat destillirt worden war, liess es sich leicht zum Erstarren bringen und bildete dann prächtige, goldgelbe Blättchen oder Säulchen vom Schmelzp. 14°.[2])

---

[1]) E. Nölting u. A. Collin, Ber. 17, 265.

[2]) Die Schmelzpunktbestimmung wurde in der Art ausgeführt, dass eine grössere Probe, circa 8—10 Grm., der Base in Eis abgekühlt wurde. Da sie lange im überschmolzenen Zustande verharrt, erstarrt sie hierbei nicht. Eine ganz kleine Probe, circa 0,1 Grm., wurde nun in einem engen Röhrchen, an der Kugel eines Thermometers haftend, durch Ein-

Die Siedepunkte und correspondirende Drucke sind:

178° bei 40 Mm.
180° bei 62 Mm.
184° bei 77 Mm.

Analysen:

I. 0,2082 Grm. Subst. gaben 0,4466 Grm. CO_2 u. 0,1138 Grm. H_2O.
II. 0,2657 Grm. Subst. gaben 0,5850 Grm. CO_2 u. 0,1493 Grm. H_2O.
III. 0,2945 Grm. Subst. gaben 0,6480 Grm. CO_2 u. 0,1800 Grm. H_2O.
IV. 0,1165 Grm. Subst. gaben 0,2555 Grm. CO_2 u. 0,0665 Grm. H_2O.
V. 0,2165 Grm. Subst. gaben 0,4735 Grm. CO_2 u. 0,0945 Grm. H_2O
VI. 0,2406 Grm. Subst. gaben 33,4 Ccm. N bei 19° u. 751,4 Mm. B.
VII. 0,2212 Grm. Subst. gaben 30,2 Ccm. N bei 19° u. 751,4 Mm. B.
VIII. 0.1415 Grm. Subst. gaben 19,8 Ccm. N bei 20,8° u. 751 Mm. B.

Berechnet auf die Formel $C_6H_3CH_3N(CH_3)_2NO_2$:

C	60,00 %
H	6,66 „
N	15,55 „.

Gefunden:

C	58,51	58,61	59,68	59,82	59,67	—	—	—
H	6,07	6,25	6,79	6,27	4,85	—	—	—
N	—	—	—	—	—	15,74	15,74	15,80 %.

Die Brom- und Chlorhydrate der Base krystallisiren leicht und schön in farblosen Blättchen oder Säulchen.

---

stellen des engen Röhrchens in ein Gefäss mit Methylchlorid zum Erstarren gebracht. Als man darauf das Thermometer mit der an einer Kugel haftenden festen Substanz in die unterkühlte Hauptmasse brachte, erstarrte diese rasch zu einer strahlig krystallisirten Masse. Das Thermometer stieg dabei auf 14°. Dieser Versuch wurde mehrfach wiederholt und ergab stets das gleiche Resultat.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich auf das Methylchlorid als ein ganz ausserordentlich bequemes Kältemittel hinweisen. Seine Anwendung scheint, wenigstens in Deutschland, nicht häufig zu sein, während man es in französischen Instituten des Oefteren im Gebrauche sieht. Flüssiges Methylchlorid hat in offenen Gefässen eine Temperatur von − 23°. Bei Verwendung von Dewar-Gefässen zum Aufbewahren des Methylchlorids während eines Kälteversuchs erleidet man durch äussere Erwärmung nur wenig Verlust. Den gewöhnlichen Kältemischungen ist es entschieden vorzuziehen, schon wegen der grösseren Reinlichkeit des Arbeitens damit, ganz abgesehen davon, dass seine Temperatur eben nahezu constant ist. W. St.

R. Gnehm und E. Blumer[1]) und später A. Rohde[2]) haben ein Nitrodimethyl-o-toluidin beschrieben, dem sie die gleiche Structur zuerkennen, wie dem hier beschriebenen. R. Gnehm und E. Blumer erhielten es sowohl durch Nitriren von Dimethyl-o-toluidin als auch durch Methyliren von p-Nitro-o-toluidin (wohl durch CH_3J).

A. Rohde stellte es nur auf ersterem Wege dar. An beiden Stellen ist die Verbindung als ein, selbst in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel beschrieben, während sie sich thatsächlich leicht in schönen Krystallen gewinnen lässt.

Das Bromid der Ammoniumbase blieb, wie oben angegeben, in der durch Aether von der tertiären Base befreiten wässrigen Lösung zurück und konnte nach dem Verdampfen derselben in grossen, schwach gelblichen oder kleineren, tafelförmigen, ganz farblosen Krystallen erhalten werden.

Eine Brombestimmung ergab 29,06 % Br, während die Formel

$$C_6H_3CH_3NO_2N(CH_3)_3Br$$

29,09 % verlangt.

Das Bromid löst sich leicht in Wasser, wird durch Silber- oder Bleioxyd leicht zersetzt und liefert die freie Base, die jedoch beim Eindampfen ihrer wässrigen Lösung sofort unter Bildung der tertiären Base zersetzt wird. Das Auftreten von Trimethylamin, wie bei einigen der Isomeren (s. vorhergehende Abhandlung) und bei der Methylammoniumbase aus m-Nitroanilin wurde nicht beobachtet.

Es ist bemerkenswerth, dass das Ammoniumbromid bei diesen Versuchen in verhältnissmässig reichlicher Menge entsteht, während seine Bildung, ebenso wie die des Ammoniumjodids, beim Erhitzen des Bromhydrates der tertiären Base mit Methylalkohol oder der tertiären Base selbst mit Methyljodid keineswegs glatt verläuft. Stets blieben bei diesen Versuchen die Hauptmengen der tertiären Base unverändert, selbst

---

[1]) Ann. Chem. 304, 107.
[2]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 329.

wenn ein Ueberschuss von Methylalkohol, bezw. Methyljodid angewandt und lange Zeit auf 100° erhitzt wurde.

Einige vergleichende Versuche zeigten denn auch in der That, dass die Ammoniumverbindung leichter und reichlicher aus der primären Base bei Anwendung von 3 Mol. Methylalkohol entsteht, als aus tertiärer Base bei Anwendung von 2 Mol. Methylalkohol.

Im ersteren Falle wurden durchschnittlich 90 % der primären Base in Ammoniumbromid und 10 % in tertiäre Base verwandelt, während im zweiten Falle etwa 25 %—50 % der tertiären Base unverändert blieben.

II. Bildung quaternärer aromatischer Basen;

von

S. Schliom.

Beobachtungen bei der Methylirung nitrirter Toluidine, über die in vorstehenden Abhandlungen berichtet wurde, insbesondere die Beobachtung der Thatsache, dass das o-Nitrodimethyl-o-toluidin, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}O_2\overset{6}{N}(CH_3)_2$, sich auf keine Weise in das Bromid oder Jodid einer quaternären Base überführen liess, weiter die eigenthümlichen Erscheinungen beim Methyliren von p-Nitro-o-toluidin, worüber O. Staden berichtet hat, waren die Veranlassung, vergleichende Versuche anzustellen zur Darstellung quaternärer Bromide, einerseits aus primären, andererseits aus tertiären Basen. Die Versuche beschränkten sich bislang auf die Methylirung einiger aromatischer Amine. Diese wurden stets durch Erhitzen der Bromhydrate mit Methylalkohol bewerkstelligt. Es ergab sich hierbei, wie aus nachfolgender Tabelle zu ersehen ist, dass die Bildung der quaternären Verbindung beim Anilin aus der tertiären Base reichlicher als aus der primären erfolgt, dass aber beim p-Toluidin und m-Nitroanilin gerade das Umgekehrte der Fall ist, dass überhaupt m-Nitroanilin am leichtesten sich

bis zur quaternären Verbindung methyliren lässt, während o-Toluidin nur sehr geringe Mengen quaternärer Base liefert.

Aus Anilin entstanden im Mittel 49,8 %, aus Dimethylanilin 55,5 % der theoretisch berechneten Menge Ammoniumbromid, während die bezüglichen Ausbeuten beim p-Toluidin 51,8 %, aus Dimethyl-p-toluidin 50,4 %, aus m-Nitroanilin 66,4 % und aus Dimethyl-m-nitroanilin 30 % betrugen.

Namen der Base	Molek. Verhältniss des Bromhydrates zum Methylalkohol	Temperatur	Ausbeute [1]) an Ammoniumbromid	Ausbeute [1]) an tertiärer Base
Anilin	1 : 3,3	119°—122°	50,8	41,4
	1 : 3,3	129°—132°	48,8	44,4
Dimethylanilin	1 : 1,1	119°—122°	57,0	42,6
	1 : 1,1	129°—132°	54,0	47,0
p-Toluidin	1 : 3,3	118°—122°	51,7	39,1
	1 : 3,3	128°—132°	51,9	41,2
Dimethyl-p-toluidin	1 : 1,1	118°—122°	49,4	44,0
	1 : 1,1	128°—132°	51,4	38,7 [2])
o-Toluidin	1 : 3,3	118°—122°	5,5	73,8
	1 : 3,3	128°—132°	4,4	74,3
m-Nitroanilin	1 : 3,3	95°—100°	65,4	29,2
	1 : 3,3	105°—110°	67,3	25,4
Dimethyl-m-nitroanilin	1 : 1,1	95°—100°	34,5	57,9
	1 : 1,1	105°—110°	31,6	60,9
m-Nitroanilin	1 : 2,2	95°—100°	23,8	65,7
	1 : 2,2	105°—110°	25,2	66,3

Wollten wir diese Ergebnisse verallgemeinern, so könnten wir sagen, dass das Vorhandensein einer Seitenkette in p- oder m-Stellung zu NH_2 die Bildung der quaternären Base direct aus der primären günstiger ausfallen lässt, als die Bildung aus tertiärer Base. Die ausserordentliche Leichtigkeit der Bildung quaternärer Verbindung aus m-Nitroanilin zeigt sich schon bei der Darstellung des Dimethyl-m-nitroanilins aus

[1]) Ausgedrückt in Procenten der auf die ursprüngliche Base berechneten Menge.

[2]) Eine kleine Menge war in Verlust gerathen.

m-Nitroanilin. Dabei bilden sich im Mittel 24,5 % der Ammoniumverbindung. Steht im Benzolkern eine Seitenkette in o-Stellung zum NH_2, so ist die Bildung der quaternären Verbindung sehr erschwert, wie die Versuche beim o-Toluidin zeigen, oder unmöglich gemacht, wie v. Tatschaloff beim o-Nitro-o-toluidin beobachtet hat.[1])

Diese Erfahrungen schliessen enge an an solche von Menschutkin[2]) und von Pinnow.[3])

Ausführung der Versuche.

Den Angaben der Tabelle ist zu entnehmen, dass bei allen Versuchen 10 % mehr an Methylalkohol angewandt wurden, als zur vollständigen Durchführung der Reaction nach der Gleichung erforderlich gewesen wäre.

Der Methylalkohol war aus krystallisirtem Oxalsäuremethylester dargestellt, also vollkommen rein.

Die Bromhydrate des Anilins, p-Toluidins, o-Toluidins und m-Nitroanilins, sowie des Dimethyl-m-nitroanilins wurden in Form von Krystallen angewendet, während die nur ausserordentlich schwierig krystallisirt erhältlichen Bromhydrate des Dimethylanilins und Dimethyl-p-toluidins auf folgende Weise vorbereitet zur Reaction gelangten.

Die tertiären Basen wurden in wenig mehr als der berechneten Menge 48 procent. Bromwasserstofflösung eingetragen, und diese Lösungen alsdann langsam eingedunstet, schliesslich im Kochsalzbade im Strome trockner Kohlensäure erhitzt. Sie waren alsdann syrupdick.

Das Dimethylanilinsalz enthielt noch 11,7 %, das Dimethyl-p-toluidinsalz noch 10,5 % Wasser, was bei der Wägung dieser Salze für die Versuche in Rechnung gezogen wurde.

Das Erhitzen dauerte stets 8 Stunden lang und die Temperatur wurde bei den Versuchen mit m-Nitroanilin und seinem tertiären Abkömmling einmal auf 95°—100°, ein anderes Mal auf 105°—110° gehalten, während bei den anderen Basen 118°—123° und 128°—132° eingehalten wurde.

---

[1]) Siehe die vorige Abhandlung.

[2]) Ber. 28, 1398. [3]) Das. 32, 1401.

Dabei zeigte sich, dass die höhere Temperatur in einigen Fällen eine geringe Steigerung der Ausbeute, in anderen dagegen eine geringe Abnahme derselben zur Folge hatte.

Die Trennung der tertiären von der quaternären Base gestaltete sich bei den Produkten aus m-Nitroanilin sehr einfach, während beim Anilin, o- und p-Toluidin ein etwas weitläufigeres Verfahren eingehalten werden musste.

1. Die rohen Methylirungsprodukte aus m-Nitroanilin und Dimethyl-m-nitroanilin bildeten reichlich mit Krystallen durchsetzte dickflüssige Massen. Sie wurden mit verdünntem Bromwasserstoff versetzt, in ein Becherglas gebracht, die ungelöst gebliebene quaternäre Verbindung auf ein getrocknetes, gewogenes Filter gebracht, nachdem sie zuerst mit verdünntem Bromwasserstoff und Wasser im Becherglase in der Kälte mehrmals ausgewaschen worden war, im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet und schliesslich gewogen. Die wässrige, abfiltrirte Lösung sammt Waschwasser wurde mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt und der ausgeschiedene Niederschlag mit Aether ausgeschüttelt; die Aetherlösung wurde von der wässrigen getrennt, mit Pottasche getrocknet, in ein gewogenes Kölbchen filtrirt, mit trocknem Aether nachgespült, der Aether wurde ferner abdestillirt und schliesslich das Kölbchen sammt tertiärer Base gewogen. Die wässrige Lösung, die noch die quaternäre Verbindung enthielt, wurde mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt und trocken in einer Schale eingedampft und wieder gewogen, der Abdampfrückstand zerkleinert, in der Schale mit dem $1^1/_2$ fachen Gewichte kalten Wassers umgerührt und absitzen gelassen; der zurückgebliebene Rückstand wurde schliesslich auf einem zuerst getrockneten, gewogenen Filter gesammelt (zweimal den Trichter mit Wasser gefüllt, abgesaugt, getrocknet) und gewogen; das erhaltene Gewicht zu dem zuerst erhaltenen Gewichte der quaternären Verbindung addirt und aus dieser Summe die Ausbeute bestimmt.

Die Eigenschaften des Trimethyl-m-nitroanilinbromids sind schon von W. Staedel und H. Bauer beschrieben worden.[1]) Das Bromid scheint in concentrirter Ammoniumbromidlösung

[1]) Ber. 19, 1939.

noch schwerer löslich zu sein wie in Wasser, denn die wässrige Lösung des Bromids giebt nach einiger Zeit einen Niederschlag in concentrirtem NH_4Br.

Es sei hier bemerkt, dass beim Ausfällen der tertiären Base (Dimethyl-m-nitroanilin) mit Ammoniak und darauf folgendem Ausschütteln mit Aether, ein kleiner harzähnlicher Rückstand blieb, der nach Auswaschen mit Aether und Wasser sich theilweise in Methylalkohol löste. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols blieben auf dem dazu benutzten Uhrglase ein paar schneeweisse, haardünne Nadeln. Die Menge war zu klein, um weitere Untersuchungen damit zu unternehmen.

Es wurde ferner ein Versuch auf die Zersetzlichkeit des Trimethyl-m-nitrophenylammoniumhydroxyds in der Siedehitze angestellt.

10 Grm. des Trimethyl-m-nitrophenylammoniumbromides wurden in 1 Liter Wasser gelöst, mit einer Lösung von 3 Grm. Natron in Wasser versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach etwa 25 stündiger Wasserdampfdestillation und nochmaliger Zugabe von 3 Grm. Natron wurden 1,704 Grm. = 26,6 % (der Theorie) Dimethyl-m-nitroanilin beim Ausschütteln des Destillates mit Aether erhalten. Es tritt bei der Destillation ein Geruch nach Trimethylamin auf.

Schlieslich sei hier erwähnt, dass ein besonderer Versuch zur Darstellung des quarternären Salzes aus m-Nitroanilinbromhydrat bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses an Methylalkohol, wie es oben angegeben, angestellt wurde. Die Zeitdauer war 8 Stunden, die Temperatur 95°—100°. Die Ausbeute an quarternären Salzen betrug 88,7 % der Theorie, an tertiärer Base 5,7 %.

2. Trennung der quarternären Verbindung von der tertiären Base in den Methylirungsprodukten des Anilin-, Dimethylanilin-, p-Toluidin-, Dimethyl-p-toluidin- und o-Toluidinbromhydrates.

Das rohe Methylirungsprodukt, eine mit Krystallen durchsetzte, dickflüssige Masse, wurde nach dem Verdünnen mit Wasser in einen Scheidetrichter gebracht, sorgfältig mit Wasser nachgespült (gesorgt in allen Versuchen, dass das

Verdünnungs- sammt Waschwasser ungefähr das gleiche Volumen hatte), mit einem bestimmten Volumen Barytwasser versetzt, das dabei sich ausscheidende Oel mit Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung von der wässrigen getrennt. Die Aetherlösung wurde ferner mit Pottasche längere Zeit stehen gelassen (einige Tage), in ein gewogenes Kölbchen filtrirt, mit getrocknetem Aether nachgespült, der Aether abdestillirt, das Kölbchen sammt Oel (tertiäre Base) wieder gewogen.

Die wässrige Lösung wurde mit der berechneten Menge verdünnter, gegen die Barytlösung eingestellt gewesener Schwefelsäure versetzt, der entstandene Baryumsulfatniederschlag abfiltrirt, das Filtrat in einem gewogenen Schälchen abgedampft. Da der Abdampfrückstand weder auf dem Wasserbade noch im Exsiccator über Schwefelsäure das viel anhängende Wasser abgab, so wurden sämmtliche Abdampfrückstände im Trockenschrank bei gleicher Zeitdauer (6 Stunden lang) getrocknet, im Exsiccator darauf so lange gehalten, bis sie während zweier Tage eine Abnahme von höchstens $^1/_{10}$ % zeigten. Als ein Exsiccator wurde ein Schwefelsäurevacuumexsiccator gebraucht. Die besten Zahlen wurden unter Abzug des im Barytwasser enthaltenen Alkaligehaltes (aus einer besonderen Analyse berechnet und auf das angewandte Volumen des Barytwassers umgerechnet) für die Berechnung der Ausbeuten genommen.

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

XLVIII. Zur Kenntniss des p-Chlorbenzaldehyds;

von

R. von Walther und W. Raetze.

Der p-Chlorbenzaldehyd ist zum ersten Male von Beilstein und Kuhlberg[1]) erhalten worden; sie bekamen denselben als Oel. Sie stellten ihn sowohl aus p-Chlorbenzylchlorid, als auch aus p-Chlorbenzalchlorid dar.

Von Erdmann und Kirchhoff[2]) ist der p-Chlorbenzaldehyd in grösserer Menge erhalten und insofern genauer untersucht worden, als aus ihm die zwei isomeren Oxime und einige andere Umsetzungen studirt worden sind. Zur Darstellung benutzten sie das p-Chlorbenzalchlorid, welches sie aus p-Chlortoluol durch Chloriren erhielten; das p-Chlortoluol war nach Sandmeyer aus dem p-Toluidin unter Verwendung der Diazoverbindung gewonnen worden.

Der p-Chlorbenzaldehyd ist im Uebrigen noch recht wenig untersucht. Die mit ihm vorgenommenen Reactionen beschränken sich auf die schon genannten Versuche Erdmann's über die Oxime, auf die Condensation mit Acetessigester nach Knoevenagel[3]) und auf die Darstellung des Malachitgrüns von Käswurm.[4]) Die Nitrirung ergiebt 4-Chlor-3-Nitrobenzaldehyd.[5])

Um Untersuchungen in grösserer Zahl vornehmen zu können, war es vor allen Dingen nothwendig, eine bequeme Methode der Darstellung zu eruiren, die zu gleicher Zeit die Gewähr bietet, dass der Aldehyd frei von seinen Verwandten, o- und Dichlorderivaten, wie solche beim Chloriren des To-

---

[1]) Ann. Chem. **147**, 352.
[2]) Ann. Chem. **247**, 368 u. **260**, 63.
[3]) Ann. Chem. **303**, 253.
[4]) Ber. **19**, 742. [5]) D.R.P. 62180.

luols, des p-Chlorbenzyl- und Chlorbenzalchlorides unvermeidlich auftreten, zu gewinnen ist.

Eine solche Methode wurde gefunden durch Ueberführung des jetzt erheblich leichter zugänglichen p-Amidobenzaldehydes in den entsprechenden Chloraldehyd.

p-Chlorbenzaldehyd aus p-Amidobenzaldehyd.

Da der p-Amidobenzaldehyd in der polymeren Form, in der er für gewöhnlich vorliegt, sehr schwer löslich ist, und auch seine Salze dieselbe Eigenschaft besitzen, so bietet die Diazotirung eine gewisse Schwierigkeit.[1]) Man muss vor allem mit einem Ueberschusse von Säure und Nitrit arbeiten und die salpetrige Säure sich langsam in der Suspension der Amidobenzaldehydsalze entwickeln lassen, damit sie Zeit findet, die lösliche Diazoverbindung zu erzeugen.

Der p-Amidobenzaldehyd wurde möglichst fein pulverisirt, gebeutelt und dann mit einem starken Ueberschuss von concentrirter Salzsäure versetzt. Die Suspension des salzsauren Salzes wurde nun mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und durch Einwerfen von Eisstückchen auf einer Temperatur von 0° gehalten. Die Diazotirung wurde am günstigsten mit in Stangen gegossenem Natriumnitrit vorgenommen, das man, ebenfalls in starkem Ueberschusse, in Stückchen von 1—2 Grm. der Flüssigkeit in Zwischenräumen zusetzt. Man überlässt das Gemisch unter guter Kühlung sich selbst und rührt nur manchmal ordentlich auf. Vieles Rühren vermeide man, im Gegentheile, das am Boden liegende Nitrit wirkt in möglichst concentrirter Lösung auf das ebenfalls niedergeschlagene Amidobenzaldehydchlorhydrat viel energischer ein. Die starke Schaumbildung ist für die Reaction nicht hinderlich und braucht nicht unterdrückt zu werden. Das Ende der Reaction kann man nur durch Erfahrung feststellen: die Mengen Natriumnitrit, die zugefügt wurden, waren bei den verschiedensten Ansätzen niemals ganz gleich. Enthält der Ansatz nur noch wenig ungelöstes Ausgangsmaterial, dann filtrire man von dem Reste ab und setze zu dem klaren Filtrate Harnstoff, um die reichlich vorhandene salpetrige Säure

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 117, R. v. Walther u. Kausch.

unschädlich zu machen. Die Lösung wird schliesslich in die auf 0° abgkühlte salzsaure Kupferchlorürlösung in langsamem Strahle und unter dauerndem Umrühren zufliessen gelassen. Unter starker Stickstoffentwicklung und Austausch der Diazogruppe gegen Chlor geht die Bildung des p-Chlorbenzaldehydes vor sich, wobei sich der entstehende Aldehyd in braunen Massen abscheidet.

Nach 12 stündigem Stehen kann man den Aldehyd mit Wasserdampf abblasen, zur Verhütung event. Oxydation wird noch während des Abtreibens ein Kohlensäurestrom durch das Apparatensystem gehen gelassen. Nur wenige Tropfen gelangen als gelbliches Oel in die Vorlage, sehr bald erstarrt das Oel schon im Kühler zu feinen Nadeln. Dieses Rohprodukt ist etwas gelblich gefärbt, dunkelt auch im Sonnenlichte nach, ist aber schon ziemlich rein.

Die Ausbeuten schwanken zwischen 50% und 70%, die beste Ausbeute, die gelegentlich erhalten wurde, betrug 73% des angewandten p-Amidobenzaldehyds.

Ganz rein erhält man den Aldehyd noch durch nachfolgende Destillation. Er geht bei 213°—215° bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung über und erstarrt in der Vorlage zu weissen Nadeln, die dem Sonnenlicht ohne Veränderung ausgesetzt werden können. Die Oxydation des reinen p-Chlorbenzaldehydes durch den Luftsauerstoff ist nur eine ganz geringe.

Versuche zur Benzoïnbildung des p-Chlorbenzaldehyds.

Die Benzoïnbildung ist bekanntlich eine für den Benzaldehyd typische Reaction, die beim Kochen des Benzaldehyds mit geringen Mengen Cyankali in alkoholischer Lösung eintritt. Einige Homologe des Benzaldehyds, wie p-Methylbenzaldehyd, Anisaldehyd, auch Cuminol geben die gleiche Umsetzung wie der einfache Aldehyd.

Setzt man gemäss der Vorschrift für Benzoïn[1]) den p-Chlorbenzaldehyd an, so tritt keine die Umsetzung anzeigende Farbenveränderung ein. Verdünnt man mit Wasser, so scheidet

[1]) Zincke, Ann. Chem. 198, 150.

sich ein bald zu Krystallen erstarrendes Oel ab. Dieselben zeigten, aus warmem Alkohol krystallisirt, den Schmelzpunkt von ca. 83°. Der Ansatz reagirte sauer, das Cyankali war also zersetzt worden. Hieraus konnte man schon schliessen, dass ein anomaler Verlauf der Reaction eingetreten war. Die analytischen Werthe stimmten auch nicht im geringsten auf p-Chlorbenzoïn.

Die Vermuthung, dass die Umsetzung in der Form verlaufen sei, dass aus 2 Mol. p-Chlorbenzaldehyd sich 1 Mol. p-Chlorbenzylalkohol und 1 Mol. p-Chlorbenzoësäure gebildet habe, hat mehr Wahrscheinlichkeit für sich. Fällt man nämlich das Filtrat vom erwähnten Körper mit Säure, so erhält man eine krystallinische Ausscheidung von weissen Nadeln, die bei 236° schmolzen, also p-Chlorbenzoësäure waren.

Variationen in den Versuchsbedingungen ergaben keine Aenderung des Reactionsverlaufes. Um eine Spaltung in Säure und Alkohol zu vermeiden, wurde an Stelle des kräftig alkalischen Cyankalis probeweise Quecksilbercyanid und fernerhin eine Mischung von $Ca(OH)_2 + HCN$ genommen, ohne dass Benzoïnbildung eintrat, aber auch keine Spaltung in Säure und Alkohol. Merkwürdig war gegenüber den Resultaten mit Cyankali, dass vorerwähnte Spaltung mit freiem Alkali selbst nicht allzu schnell eintrat, denn eine Durchschüttelung des Aldehyds mit Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur ergab keine Veränderung.

Der auffallende Umstand, dass das p-ständige Chloratom den chemischen Charakter des Aldehyds so überraschend alterirt, gab Veranlassung, vorläufig einige andere sehr einfache Reactionen, die der Benzaldehyd zeigt, auf den Chlorbenzaldehyd zu übertragen.

Einwirkung von Ammoniak auf p-Chlorbenzaldehyd.

Benzaldehyd bildet in grösster Leichtigkeit mit Ammoniak das Hydrobenzamid. Mehrere seiner Derivate zeigen dieselbe Umsetzungsfähigkeit, z. B. Nitrobenzaldehyd.

Der p-Chlorbenzaldehyd verhält sich auch bei dieser einfachen Reaction ganz anders als der Benzaldehyd selbst.

Lässt man Ammoniakgas auf Chlorbenzaldehyd in ätherischer Lösung wirken, so findet überhaupt keine Reaction

statt, man erhält den Aldehyd unverändert zurück. Dagegen wirkt concentrirt alkoholisches Ammoniak in der Kälte ein. Man erhält nach dem Verdunsten der Lösung eine Substanz, die, in Alkohol und Aether leicht löslich, den Schmelzp. 86° zeigt.

In Aether gelöst und mit Petroläther verdünnt, giebt die ätherische Lösung bei der Verdunstung derbe, grosse, monokline Platten vom Schmelzp. 90°. Auch aus Alkohol kann man durch langsames Verdunsten dieselben schönen Krystalle erhalten.

Analysen der im Exsiccator getrockneten Substanz von den verschiedensten Ansätzen:

I. 0,2229 Grm. Subst. gaben 0,4987 Grm. CO_2 u. 0,0853 Grm. H_2O.
0,1142 Grm. Subst. enthielten bei 15° u. 756 Mm. 8,0 Cm.³ N.
II. 0,1444 Grm. gaben bei 12° und 753 Mm. 11,7 Cm.³ N.
III. 0,2479 Grm. gaben bei 16° und 765 Mm. 17,6 Cm.³ N.
IV. 0,0815 Grm. gaben bei 13° und 750 Mm. 7,8 Cm.³ N.

Gefunden:	I.	II.	III.	IV.
C	61,02	—	—	—
H	4,25	—	—	—
N	8,35	9,51	8,30	8,22 %.

Mit Ausnahme von Nr. II differiren die Analysen nur gering unter einander, stimmen aber keineswegs auf Hydrobenzamid.

Für Trichlorhydrobenzamid $C_{21}H_{15}N_2Cl_3$ berechnet sich
62,84 % C, 3,74 % H und 6,99 % N.

Der naheliegende Gedanke, dass sich ein Imid $C_6H_4Cl.CH:NH$ oder ein Aldehydammoniak der Structur

$$C_6H_4Cl-CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$$

gebildet habe, findet durch die Analyse gleichfalls keine Stütze.

Imid C_7H_6NCl:
60,34 % C, 4,31 % H und 10,07 % N.

Aldehydammoniak C_7H_8NClO:
53,5 % C, 5,08 % H und 8,91 % N.

Ein Amarin oder Lophin, die sehr beständig sind, müssen gleichfalls ausgeschlossen werden, da weder die Analysen stimmen, noch die Krystalle beim Aufbewahren im offenen wie im geschlossenen Raume beständig sind, sondern Ammoniak abgeben und allmählich in die Kry-

stalle des p-Chlorbenzaldehyds übergehen. Auch in alkoholischer Lösung stehen gelassen, erhält man unter Dissociation der Verbindung das Ausgangsmaterial, den p-Chlorbenzaldehyd, zurück.

Diese Zersetzlichkeit erklärt wohl auch die theilweis grosse Differenz in den Analysenwerthen.

Die Versuche, den Körper durch Erhitzen in ein amarinähnliches, haltbares, Produkt überzuführen oder ein solches direct zu erhalten, indem in den auf 150° erhitzten Aldehyd Ammoniakgas eingeleitet wurde, ergaben durchaus kein Chloramarin.

Entstandenes Chloramarin würde in Analogie mit dem Amarin aus Benzaldehyd von basischer Natur sein müssen. Aus der Schmelze konnte jedoch nur eine minimale Menge einer Base isolirt werden.

Condensation des p-Chlorbenzaldehyds mit aromatischen Aminen.

Kaum konnte man erwarten, dass die aromatischen Ammoniakbasen sich mit dem Aldehyd in glatter Weise umsetzen würden, nachdem das Ammoniak so wenig gut und fest in Bindung getreten war.

Merkwürdigerweise zeigte sich aber die Reactionsfähigkeit dieser Körper als ziemlich beträchtlich, und bot die Erzeugung und Charakteristik der einschlägigen Derivate durchaus keine Schwierigkeit.

p-Chlorbenzylidenanilin, $C_6H_4ClCH{=}N.C_6H_5$.

Molekulare Mengen von p-Chlorbenzaldehyd und Anilin werden auf etwa 100° erhitzt.

Die beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Masse wäscht man zur Entfernung überschüssigen Anilins mit verdünnter Essigsäure aus und krystallisirt sie aus 96 procent. Alkohol um. Das Produkt ist löslich in Aether, Benzol, Eisessig und heissem Alkohol, unlöslich in Wasser. Die etwas gelblichen, feinen, Blättchen zeigen den Schmelzp. 62°.

I. 0,1850 Grm. Subst. gaben 0,4908 Grm. CO_2 u. 0,0707 Grm. H_2O.
II. 0,1534 Grm. Subst. enthielten bei 7° und 749 Mm. 8,6 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{13}H_{10}NCl$:	Gefunden: I.	II.
C	72,55	72,35	—
H	4,65	4,48	—
N	6,5	—	6,70 %.

p-Chlorbenzyliden-p-toluidin,

$$C_6H_4ClCH=\overset{(1)}{N}.C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3,$$

wird analog dem vorigen dargestellt; die Umsetzung geht gleichfalls leicht von statten. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen, Blättchen vom Schmelzp. 125°.

I. 0,1882 Grm. Subst. gaben 0,5067 Grm. CO_2 u. 0,0917 Grm. H_2O.
II. 0,2015 Grm. Subst. enthielten bei 10° u. 761 Mm. 10,7 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}NCl$:	Gefunden: I.	II.
C	73,36	73,43	—
H	5,24	5,41	—
N	6,11	—	6,35 %.

p-Chlorbenzyliden-m-toluidin.

Aus seinen beiden Componenten gleichfalls leicht zu erhalten, wird es aus etwa 60 procent. Alkohol umkrystallisirt. Die schönen Blättchen schmelzen bei 32°.

0,1370 Grm. Substanz enthielten bei 13° und 757 Mm. 7,5 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}NCl$:	Gefunden:
N	6,11	6,41 %.

p-Chlorbenzyliden-o-toluidin.

Bei diesem o-Isomeren, bei welchem die Darstellung gleichfalls keine Schwierigkeit bot, ist jedoch die Reinigung etwas erschwert, weil der Körper wegen seines tiefen Schmelzpunktes sich sehr leicht ölig abscheidet.

In den meisten Solventien ist er leicht löslich, mit Ausnahme von verdünntem Alkohol, Ligroïn und Petroläther.

Aus letzterem wurde er umkrystallisirt und fiel dabei in Nadeln aus, die aber nicht rein weiss zu erhalten waren. Schmelzp. 35,5°. Dennoch ist die Substanz einheitlich, wie die Analyse zeigt.

0,1983 Grm. Substanz gaben bei 7° und 750 Mm. 10,6 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}NCl$:	Gefunden:
N	6,11	6,27 %.

p-Chlorbenzyliden-p-chloranilin,

$$C_6H_4ClCH{=}\overset{(1)}{N}.C_6H_4.\overset{(4)}{Cl}$$

Aus Alkohol krystallisirte das Umsetzungsprodukt der Componenten in gelblichen Nadeln, die mit glänzenden Blättchen untermischt waren. Beide Körper zeigten aber genau den gleichen Schmelzp. 112° und erwiesen sich auch unter dem Mikroskope als zum selben Krystallsystem gehörig.

0,2234 Grm. Substanz enthielten bei 14° und 759 Mm. 10,3 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{13}H_9NCl_2$:	Gefunden:
N	5,6	5,42 %.

p-Chlorbenzyliden-m-chloranilin.

Es wurde wie die Analogen dargestellt. Das Reactionsprodukt fällt aus Alkohol in verfilzten Nadeln aus, die bei 67° schmelzen.

0,1583 Grm. Substanz gaben bei 15° und 758 Mm. 7,5 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{13}H_9NCl_2$:	Gefunden:
N	5,6	5,52 %.

Di-p-Chlorbenzylidenbenzidin,

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{=}CH.C_6H_4.Cl \\ | \\ C_6H_4.N{=}CH.C_6H_4.Cl \end{array}$$

Es stellte sich als günstig heraus, die berechneten Mengen (1 Mol. Benzidin auf 2 Mol. Aldehyd) in alkoholischer Lösung aufeinander wirken zu lassen. Kurzes Erwärmen genügte, um die in kochendem Alkohol schwer löslichen Krystalle des neuen Körpers zur Abscheidung zu bringen. Als bestes Krystallisationsmittel erwies sich Benzol, aus dem das Derivat in dünnen, gelb gefärbten Blättchen ausfällt. Schmelzp. 264°.

0,1300 Grm. Substanz gaben bei 14° und 754 Mm. 7,8 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{26}H_{18}N_2Cl_2$:	Gefunden:
N	6,59	6,64 %.

Di-p-Chlorbenzyliden-p-phenylendiamin,

$$C_6H_4\begin{cases}N{=}CH.C_6H_4.Cl\\N{=}CH.C_6H_4.Cl\end{cases}.$$

Man erhält beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von p-Phenylendiamin mit 2 Mol. Aldehyd eine Ausscheidung der für diese Verbindungen sehr charakteristischen Blättchen. War dieses Produkt auch nicht so schwer löslich in Alkohol wie das Benzidinderivat, so bot doch Benzol das vortheilhafteste Lösungsmittel.

Schmelzpunkt [aus Benzol] 200°.

0,2063 Grm. Substanz gaben bei 15° und 741 Mm. 14,4 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{20}H_{14}N_2Cl_2$:	Gefunden:
N	7,93	7,93 %

p-Chlormandelsäurenitril, $C_6H_4ClCH(OH)CN$.

Es wurde versucht, das Oxynitril nach dem Bisulfitverfahren[1]) darzustellen, jedoch liess die Ausbeute an reinem Produkte sehr zu wünschen übrig, dagegen gab das Wislicenus-Urech'sche Verfahren[2]) in sehr guter Ausbeute ein reines Produkt.

p-Chlorbenzaldehyd wurde in Aether gelöst, und etwas mehr als die berechnete Menge fein pulverisirten Cyankalis hinzugefügt. Zu dieser mit Eis gekühlten Lösung wurde tropfenweise concentrirte Salzsäure zufliessen gelassen. Nach einstündigem Stehen versetzte man mit so viel Wasser, als zur Lösung des gebildeten Chlorkaliums nöthig war. Die abgehobene ätherische Lösung wurde getrocknet. Nach der Verdunstung des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, welches aber schon beim Stehen im Exsiccator massenhaft Blausäure abspaltete, so dass es vortheilhaft schien, den Beweis der thatsächlichen Bildung des p-Chlormandelsäurenitrils durch Ueberführung in beständige Derivate zu erbringen.

p-Chlorphenyl-α-chloressigsäure, $C_6H_4Cl.CHCl.COOH$.

Diese Säure bildet sich ganz analog der Darstellung der Phenylchloressigsäure durch Verseifung des Nitrils mit stark

[1]) D.R.P. 85230. [2]) Ber. 14, 239.

concentrirter, reiner Salzsäure. Beim Kochen des Nitrils geht ein Theil davon in Lösung, ein anderer Theil bleibt als braunes Oel ungelöst zurück. Man filtrirt die heisse Lösung ab, worauf sich aus dem Filtrat reine p-Chlorphenylessigsäure in schönen, sternförmig geordneten Nadeln ausscheidet. Das abfiltrirte Oel erstarrt nach dem Hinzufügen einiger von den oben erhaltenen Krystallen gleichfalls und liefert dieselbe Säure in unreinem Zustand.

Die p-Chlorphenyl-α-chloressigsäure ist in den meisten Solventien, auch Wasser, leicht löslich. Am besten eignete sich zur Reinigung Benzol, aus dem sie in weissen Blättchen krystallisirte. Schmelzp. 118°.

Die Analyse ergab, das thatsächlich die erwartete Säure vorlag.

0,1625 Grm. Subst. gaben 0,2803 Grm. CO_2 und 0,0549 Grm. H_2O.

	Berechnet auf $C_8H_6O_2Cl_2$:	Gefunden:
C	46,83	47,04 %
H	2,92	3,51 „.

Condensationen von p-Chlormandelsäurenitril mit aromatischen Aminen.

Von F. Tiemann und seinen Schülern rührt eine längere Reihe von Untersuchungen über die Einwirkung von Benzaldehydcyanhydrin auf Ammoniak, fette und aromatische Amine her, die zu in α-Stellung substituirten Phenylessigsäurenitrilen führt. Besonders aromatische Amine ergaben dabei leicht zu reinigende, schön krystallisirende Verbindungen.[1])

Aehnliche, z. Th. identische Körper waren auch schon vor ihm durch Anlagerung von Blausäure an Schiff'sche Basen erhalten worden.[2]) Später wurde diese Anlagerungsfähigkeit von v. Miller und Plöchl[3]) einer systematischen Untersuchung unterzogen.

Vorerst wurde, um diese Darstellungsmethode nochmals zu prüfen und mit den Condensationen von Oxynitril und Amin vergleichen zu können, das p-Chlorbenzyliden-m-chlor-

[1]) F. Tiemann u. Piest, Ber. 15, 2028.
[2]) C. Cech, Ber. 11, 246. [3]) Das. 25, 2020.

anilin aus der Zahl der oben beschriebenen Schiff'schen Basen herausgegriffen und der Wirkung nascirender Blausäure ausgesetzt, wobei sich alsbald eine neue, bequeme Darstellungsweise der Aminonitrile ergab.

p-Chlorphenyl-m-chloranilidoessigsäurenitril,

$$C_6H_4Cl.CH(CN).NH.C_6H_4Cl\ (1)\ (3)$$

Im Gegensatz zu den in der Litteratur angeführten Methoden erwies es sich als äusserst praktisch, das p-Chlorbenzyliden-m-chloranilin in Eisessig zu lösen und die entsprechenden Mengen Cyankali zuzusetzen. Erwärmt man diese Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade in einer geschlossenen Flasche, um das Entweichen von Blausäure zu vermeiden, so erhält man nach Verdünnen mit Wasser das Anlagerungsprodukt fest ausgeschieden.

Einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lieferte ein in kleinen Blättchen sich abscheidendes Produkt vom Schmelzp. 88°.

0,1520 Grm. Substanz gaben bei 20,5° und 759 Mm. 13,6 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{14}H_{10}N_2Cl_2$:	Gefunden:
N	10,14	10,29 %.

Einwirkung von Blausäure auf Hydrazone.

Durch die von Reissert[1]) zuerst versuchte Anlagerung von Blausäure an Benzylidenphenylhydrazon angeregt, hofften wir durch obige und weitere Modificationen der Versuchsbedingungen zu einem endgültigen Resultate über die Anlagerungsfähigkeit von Blausäure an Phenylhydrazone zu gelangen. Aber es resultirte, selbst beim Einschliessen und Erhitzen bis 130°, stets das Ausgangsmaterial.

Dieses Ergebniss stimmt vollkommen überein mit den schon citirten Beobachtungen von v. Miller und Plöchl, welche die Blausäure sogar ein Reagens auf symmetrische Anilverbindungen nennen, da, nach ihrer Ansicht, alle Anil-

[1]) Ber. 17, 1458.

verbindungen die Blausäure anlagern, in Bezug auf das Stickstoffatom symmetrisch sind, während alle nicht anlagernden Anilderivate asymmetrischen Stickstoff enthalten. Mithin vermögen alle Anilverbindungen, die in zwei stereoisomeren Formen vorliegen können, wie eben das Phenylhydrazon, keine Blausäure zu addiren.

Zu denselben Resultaten kommt man auch mit dem Benzalazin und dem Benzylidendiphenylhydrazon, sie geben keine Anlagerungsprodukte, was von v. Miller und Plöchl noch nicht untersucht worden war.

p-Chlorphenylanilidoessigsäurenitril,

$$C_6H_4Cl.CH.CN$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad NH.C_6H_5$$

Man löst die äquimolekularen Mengen des p-Chlorbenzaldehydcyanhydrins und Anilins in wenig Alkohol und erhitzt sie am einfachsten in einer gut verstöpselten Glasflasche. Ein zweistündiges Erhitzen auf dem Wasserbade genügt, um die Reaction, die schon in der Kälte beginnt, zur Vollendung zu bringen. Häufig krystallisirt dann das Nitril in der Kälte direct aus, anderenfalls fällt man mit viel Wasser, worauf das ausfallende Oel allmählich erstarrt.

Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Körper in feinen weissen Nadeln vom Schmelzp. 112°. Die gewöhnlichen Lösungsmittel nehmen den Körper leicht auf, nur in Wasser ist er unlöslich.

I. 0,1450 Grm. Subst. gaben 0,3603 Grm. CO_2 u. 0,0552 Grm. H_2O.
II. 0,1174 Grm. Subst. enthielten bei 13° u. 757 Mm. 11,7 Ccm.³ N.

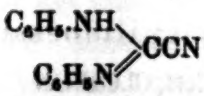
	Berechnet auf $C_{14}H_{11}N_2Cl$:	Gefunden:	
C	77,76	67,53	—
H	4,54	4,31	—
N	11,57	—	11,74 %

Ueberraschend ist die gänzliche Indifferenz der Imidgruppe gegen eine Acetylirung: sowohl Essigsäureanhydrid, wie Acetylchlorid in ätherischer oder pyridinischer Lösung versagten.

In gleicher Weise zeichnet sich bei diesen Nitrilen die Cyangruppe durch Inactivität aus.

Die Veresterung mit alkoholischer Salzsäure, die nach Tiemann's Versuchen über die Einwirkung von wässriger Salzsäure auf das Anilidobenzylcyanid wenig aussichtsreich schien, ergab ein Oel, das durch Destillation nicht weiter gereinigt werden konnte, wahrscheinlich aber nur Zersetzungsprodukte des angewandten Nitrils vorstellte.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Anilidobenzylcyanid war schon von Tiemann mit negativem Erfolge versucht worden. Da aber neuerdings von der Firma Geigy ein Patent[1]) genommen worden ist auf die Ueberführung der Körper vom Typus

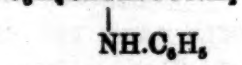


in Thiamide durch frisch dargestelltes gelbes Schwefelammonium, so lag die Möglichkeit vor, dass auch das Anilidophenylessigsäurenitril in ähnlichem Sinne reagiren könnte.

Genau nach den gegebenen Vorschriften wurde eine alkoholische Lösung des Körpers mit einer eben solchen von frisch dargestelltem Schwefelammonium bei etwa 25° stehen gelassen. Es trat Schwefelabscheidung ein, das Nitril jedoch blieb unverändert.

Schliesslich wurde noch versucht, durch Schmelzen mit salzsaurem Anilin ein Amidin zu erhalten. Aequimolekulare Mengen der Componenten wurden im Oelbad auf 200° erhitzt. Die Schmelze erstarrte beim Erkalten zu einer steinharten, glasigen Masse. Dieselbe wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, ergab jedoch mit Natronlauge eine stark verschmierte Ausfällung, deren Reinigung kein Resultat erwarten liess.[2])

p-Chlorphenylanilidoessigsäureamid,



Das Nitril wurde mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht. Im Verlauf von 1—2 Tagen

[1]) D.R.P. 113978.

[2]) Es sei darauf hingewiesen, dass auch die Benzylidenbenzylcyanide vom Typus $R.CH{=}C(CN)C_6H_5$ eine Cyangruppe von grosser Resistenz besitzen.

hatte sich die Substanz unter Gelbfärbung der Schwefelsäure vollkommen gelöst. Goss man danach in das ca. sechsfache Volumen Wasser, so trübte sich nur die Flüssigkeit, ohne einen Niederschlag abzuscheiden. Durch Neutralisation mit Ammoniak fällt das Säureamid als weisser, voluminöser Niederschlag aus, der leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Ligroïn ist. Am günstigsten liess sich das Amid aus heissem Wasser krystallisiren, aus welchem es in mikroskopischen Nädelchen vom Schmelzp. 145° sich ausschied.

0,1697 Grm. Substanz gaben bei 15° und 763 Mm. 15,5 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{14}H_{13}ON_2Cl$:	Gefunden:
N	10,77	10,74 %.

p-Chlorphenylanilidoessigsäure,

$$C_6H_4Cl.CH.COOH$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad NH.C_6H_5$$

Zur Verseifung des Säureamids kann man concentrirte Salzsäure oder auch Natronlauge verwenden. Obwohl die Verseifung mit NaOH viel rascher zum Ziele führt, ist das Produkt doch schwerer zu reinigen, während mit concentrirter Salzsäure bei längerer Dauer der Reaction ein sehr reines Produkt erzielt werden kann.

Vermöge ihrer schwach basischen Eigenschaften ist diese Säure noch im Stande, mit concentrirten Mineralsäuren Salze zu bilden, z. B. das ausgezeichnet krystallisirende salzsaure Salz, dessen feine Nädelchen aber schon durch Wasser unter Salzsäureabspaltung zersetzt werden.

Das salzsaure Salz ist in kalter Selzsäure sehr schwer löslich. Organische Lösungsmittel lösen die freie Säure mehr oder weniger leicht. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man sie analysenrein vom Schmelzpunkt 202° unter Zersetzung.

0,1660 Grm. Substanz gaben bei 13° und 744 Mm. 7,9 Ccm. N.

	Berechnet auf $C_{14}H_{12}O_2NCl$:	Gefunden:
N	5,36	5,50 %.

Die Salze der Säure waren nur vom Calciumsalz aus, das ziemlich wasserlöslich ist, darzustellen. Man kocht die

Säure mit in Wasser fein aufgeschlemmtem Calciumcarbonat, das zur leichteren Benetzung mit etwas Alkohol angefeuchtet war, und filtrirte.

Diese Lösung, mit $BaCl_2$ versetzt, ergab keine Fällung, was für die gleiche Löslichkeit des Ba- und des Ca-Salzes spricht. Dagegen bildete sich mit $CuCl_2$ ein grünlicher, flockiger Niederschlag, der sich in der Hitze unter Abspaltung des Aldehyds zersetzte, mit $HgCl_2$ ein weisser amorpher Niederschlag, (in der Hitze etwas löslich). Mit $AgNO_3$ resultirte das Ag-Salz als weisse Fällung, die beim Kochen seiner Suspension einen Silberspiegel abschied. Durch Belichtung färbt sich das Salz leicht schwarz.

0,2106 Grm. Substanz gaben 0,0802 Grm. AgCl.

	Berechnet auf $C_{14}H_{11}O_2NClAg$:	Gefunden:
Ag	28,8	28,74 %.

Das Silbersalz wurde mit chemisch reinem NaCl in wässriger Lösung erhitzt und das ausfallende AgCl bestimmt.

p-Chlorphenyl-α-p-toluidoessigsäurenitril,

$$\begin{array}{l} C_6H_4ClCH.CN \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; \underset{(1)}{N}H.C_6H_4.\underset{(4)}{CH_3} \end{array}$$

Verfährt man bei der Condensation mit p-Toluidin ebenso wie bei dem p-Chlorphenylanilidoessigsäurenitril, so erscheinen schon nach wenigen Minuten Krystalle des Condensationsproduktes. Immerhin ist es besser, zur Vollendung der Reaction noch eine Stunde lang auf dem Wasserbade zu erhitzen.

Beim Erkalten bildet sich ein dicker Krystallbrei, der nur aus Alkohol umkrystallisirt zu werden braucht, um das analysenreine Produkt zu erhalten. Die kleinen, weissen, Blättchen schmelzen bei 80°.

Auffallend ist der niedrige Schmelzpunkt im Vergleich zu dem Benzylidenderivat, das bei 125° schmilzt.

0,1181 Grm. Substanz gaben bei 9° und 760 Mm. 10,6 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
N	10,93	10,83 %.

p-Chlorphenyl-α-p-toluidoessigsäureamid,

$$C_6H_4ClCH.CONH_2$$
$$|$$
$$NH.C_6H_4.CH_3$$
$$(1)\quad\quad(4)$$

Seine Gewinnung gestaltete sich in gleicher Weise, wie das entsprechende Anilidoessigsäureamid. Die bei der Fällung der Schwefelsäurelösung mit Ammoniak sich ausscheidenden Massen werden durch Erhitzen nochmals in Lösung gebracht und so vom noch vorhandenen Nitril durch Filtration getrennt.

Am besten krystallisirt man aus 50 procent. Alkohol um, da das Produkt in Wasser zu schwer löslich ist. Die feinen weissen Nadeln zeigten den Schmelzp. 132°.

0,1352 Grm. Substanz gaben bei 4° und 758 Mm. 11,4 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{15}ON_2Cl$:	Gefunden:
N	10,22	10,33 %.

p-Chlorphenyl-α-p-toluidoessigsäure,

$$C_6H_4ClCH.COOH$$
$$|$$
$$NH.C_6H_4.CH_3$$
$$(1)\quad\quad(4)$$

Da einfaches Kochen mit concentrirter HCl oder NaOH das Säureamid zu langsam verseifte, wurde mit concentrirter HCl eingeschlossen und auf 140°—150° erhitzt. Beim Erkalten schied sich wieder das charakteristische salzsaure Salz aus.

Nach der Isolirung der freien p-Chlorphenyl-α-p-toluidoessigsäure wurde aus 50 procent. Alkohol umkrystallisirt. Die unscheinbaren Blättchen schmolzen bei 186° unter Zersetzung.

0,1493 Grm. Substanz gaben bei 15° und 758 Mm. 6,7 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{14}O_2NCl$:	Gefunden:
N	5,09	5,26 %.

p-Chlorphenyl-α-m-toluidoessigsäurenitril,

$$C_6H_4ClCHCN$$
$$|$$
$$NHC_6H_4CH_3$$
$$(1)\quad\quad(3)$$

Auch das m-Toluidinderivat bildete sich schon in der Kälte, und es war nur kurzes Erwärmen nothwendig, um das

Produkt in vorzüglicher Ausbeute zu erhalten. Krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 105°.

0,1372 Grm. Substanz gaben bei 14° und 751 Mm. 13,2 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
N	10,93	11,18 %.

p-Chlorphenyl-α-m-toluidoessigsäureamid,

$$C_6H_4ClCHCONH_2$$
$$|$$
$$NHC_6H_4CH_3$$
$$(1)\quad (3)$$

Das auf gleiche Weise wie das Paraprodukt gewonnene Derivat löste sich nicht vollständig in Wasser, ohne Schmieren zu bilden, ein Umstand, der sich bei dem o-Toluidinderivat in noch höherem Grade wiederholte. Nach dem Filtriren der sauren Lösung wurde sie mit Ammoniak gefällt und das Amid aus 50 procent. Alkohol umkrystallisirt. Das krystallinische Pulver schmolz bei 137°—138°.

0,1315 Grm. Substanz gaben bei 13° und 751 Mm. 11,5 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{15}ON_2Cl$:	Gefunden:
N	10,22	10,18 %.

p-Chlorphenyl-α-m-toluidoessigsäure,

$$C_6H_4ClCH.COOH$$
$$|$$
$$NHC_6H_4CH_3$$
$$(1)\quad (3)$$

Diese Säure bildete sich leichter als die entsprechende p-Säure; es war nicht nöthig, im Einschlussrohre zu operiren.

Das salzsaure Salz ist in concentrirter Salzsäure ziemlich löslich, da nur ein geringer Theil in den feinen Nadeln des Chlorhydrates ausfällt, während der Rest sich erst nach Zugabe einer concentrirten Natriumacetatlösung als freie Säure abscheidet.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die m-Toluidoessigsäure als unscheinbares, etwas gefärbtes Pulver, und war nicht ganz rein zu erhalten, da die Verunreinigungen zu hartnäckig daran hafteten. Schmelzp. 180° unter Zersetzung.

0,1516 Grm. Substanz gaben bei 18° und 751 Mm. 7,1 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{14}O_2NCl$:	Gefunden:
N	5,09	5,47 %.

p-Chlorphenyl-α-o-toluidoessigsäurenitril,

$$C_6H_4ClCHCN$$
$$|$$
$$NHC_6H_4CH_3$$
$$(1)\quad(2)$$

Das o-Produkt zeichnet sich vor seinen Isomeren durch eine viel grössere Löslichkeit aus. Hier wurde wieder der alte Weg beschritten, die alkoholische Lösung mit Wasser zu fällen. Das ausgeschiedene Oel erstarrte erst nach langer Zeit.

In Alkohol ist das Produkt sehr leicht löslich, deshalb wurde aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 106°.

0,1222 Grm. Substanz gaben bei 4° und 751 Mm. 11,7 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{13}N_2Cl$:	Gefunden:
N	10,93	11,14 %.

Neben der Hauptreaction muss noch eine zweite verlaufen sein, denn es entstand beim Lösen in Benzol ein darin unlöslicher Körper, der bei 202°—206° schmolz.

p-Chlorphenyl-α-o-toluidoessigsäureamid,

$$C_6H_4ClCHCONH_2$$
$$|$$
$$NHC_6H_4CH_3$$
$$(1)\quad(2)$$

Auch dieses Säureamid bildete sich analog den anderen. Dabei war es besonders nöthig, sehr vorsichtig mit Ammoniak zu neutralisiren, da jede Erwärmung der Flüssigkeit, statt der zu erwartenden milchigen Trübung ein nicht fest zu erhaltendes Oel abschied. Das derart gewonnene Rohprodukt wurde mehrere Male aus 50 procent. Alkohol umkrystallisirt und so rein erhalten. Die weissen verfilzten Nadeln schmelzen bei 127°. Der Körper zeigt keine allzu grosse Haltbarkeit, da beim Aufbewahren geringe Zersetzung eintritt.

0,1323 Grm. Substanz gaben bei 17° und 750 Mm. 11,7 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{15}ON_2Cl$:	Gefunden:
N	10,22	10,17 %.

Zur Darstellung der p-Chlorphenyl-o-toluidoessigsäure wurde wiederum mit concentrirter Salzsäure gekocht. Das

Amid löste sich bald bis auf geringe Mengen eines blauen Oeles, das aber schliesslich auch erstarrte und alkalilöslich war.

Trotzdem war es unmöglich, die Säure im analysenreinen Zustande zu isoliren. Weder Alkohol und andere Mittel, noch mehrmaliges Lösen und Fällen mit Alkali und Säure konnten eine nennenswerthe Reinigung erzielen.

Es kann jedoch kaum daran gezweifelt werden, dass in obigem Produkt, allerdings verunreinigt, die o-Toluidosäure vorlag.

o-Carbonsäure des Phenylanilidoessigsäurenitrils,

$$C_6H_5.CH.CN$$
$$|$$
$$NH.C_6H_4.COOH$$
$$(1)\quad (2)$$

Schon beim vorsichtigen Zusammenschmelzen des Oxynitrils mit Anthranilsäure wurde unter Wasserbildung ein Produkt erhalten, das in der Kälte erstarrte und in verdünnten Säuren nicht mehr löslich war.

Zur Darstellung in grösseren Mengen eignete sich dieselbe Methode, die bisher für die Phenylessigsäurenitrile Verwendung fand. Nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen war die Reaction beendet, beim Erkalten krystallisirten derbe, gelbe Nadeln aus. Die Mutterlauge wurde mit Wasser gefällt und der Niederschlag gut mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, wodurch noch weiteres Material gewonnen werden konnte.

Umkrystallisirt wurde der Körper aus verdünntem Alkohol, woraus er in den oben erwähnten gelben Nadeln ausfiel. Schmelzp. 166° unter Zersetzung. In organischen Lösungsmitteln ist er mehr oder weniger leicht löslich.

Das Produkt zeigte, wie sich auch aus seiner Constitution vorhersagen liess, nur schwach basische Eigenschaften, so trat z. B. in verdünnten Säurelösungen Dissociation ein, gab aber natürlich mit Alkali lösliche Salze.

I. 0,1717 Grm. Subst. gaben bei 15,5° und 758 Mm. 16,7 Cm.³ N.
II. 0,1936 Grm. Subst. gaben 0,5065 Grm. CO_2 u. 0,0816 Grm. H_2O.

	Berechnet auf $C_{15}H_{12}O_2N_2$:	Gefunden: I.	II.
C	71,43	—	71,35 %
H	4,76	—	4,68 „
N	11,11	11,38	—.

o-Carbonsäure des Phenylanilidoessigsäureamids,

$$C_6H_5.CH.CONH_2$$
$$|$$
$$NH.C_6H_4.COOH$$
$$(1)\quad(2)$$

Die Ueberführung in das Säureamid wurde mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure vorgenommen. Nach zweitägigem Stehen war die Substanz in der Schwefelsäure vollkommen gelöst. Goss man hierauf in Wasser, so schied sich das Säureamid direct ab, da es zu Salzbildungen in Wasser nicht mehr befähigt ist.

Das Produkt wurde aus 96 procent. Alkohol umkrystallisirt, fiel anfangs in mikroskopischen Blättchen aus, die einen hartnäckig anhaftenden grünlichen Schimmer besassen. Schliesslich wurde es doch als gelbliches Pulver erhalten, das bei 236° schmolz.

Die Substanz war schwer verbrennlich.

I. 0,1403 Grm. Subst. gaben bei 18° und 735 Mm. 11,5 Cm. N.
II. 0,1429 Grm. Subst. gaben bei 22° und 761 Mm. 13 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{14}O_3N_2$:	Gefunden: I.	II.
N	10,37	9,40	10,32 %.

o-Carbonsäure der Phenylanilidoessigsäure,

$$C_6H_5.CH.COOH$$
$$|$$
$$NH.C_6H_4.COOH$$
$$(1)\quad(2)$$

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure lässt sich das Säureamid in die entsprechende Dicarbonsäure überführen.

Nach dreistündigem Kochen war alles, bis auf geringe Mengen eines Oeles, in Lösung gegangen. Man filtrirt und neutralisirt genau mit Ammoniak.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet sie ein weisses Pulver, das bei 184°—186° unter Zersetzung schmilzt.

I. 0,1420 Grm. Subst. gaben bei 18° und 752 Mm. 7,2 Cm.³ N.
II. 0,2130 Grm. Subst. gaben bei 18° und 756 Mm 10,1 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{13}O_4N$:	Gefunden: I.	II.
N	5,18	5,71	5,44 %.

Um einen weiteren Anhaltepunkt über die Zweibasigkeit der Säure zu erhalten, wurde noch das Silbersalz analysirt. Dieses entsteht in absolut alkoholischer Lösung als weisser, voluminöser Niederschlag, der aber sehr zersetzlich ist und sich im Licht rasch schwärzt. Immerhin ergab das Ag-Salz einen der Dicarbonsäure angenäherten Werth.

Im Gegensatz zu der verhältnissmässig leichten Umsetzung der Anthranilsäure mit dem Oxynitril, konnte mit dem o-ständigen Nitroanilin und Chloranilin eine Condensation nicht erzielt werden.

Benzidinderivat des p-Chlormandelsäurenitrils,

$$\begin{matrix} C_6H_4.NH.C(CN)H.C_6H_4.Cl \\ | \\ C_6H_4.NH.C(CN)H.C_6H_4.Cl \end{matrix}.$$

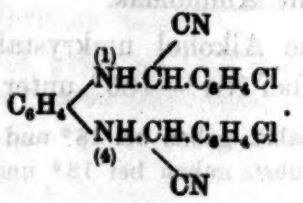
Kocht man 1 Mol. Benzidin mit 2 Mol. p-Chlormandelsäurenitril in alkoholischer Lösung mehrere Stunden lang, so scheidet sich ein gelbes Krystallpulver ab. Nach dem Abfiltriren wird öfters mit viel Alkohol ausgekocht, wobei das Condensationsprodukt ungelöst zurückbleibt. Der Körper ist nahezu unlöslich in den gebräuchlichen Solventien, zudem sehr schwer verbrennlich. Schmelzp. 237°.

I. 0,0996 Grm. Subst. gaben bei 16° und 744 Mm. 9,7 Cm.³ N.
II. 0,0954 Grm. Subst. gaben bei 16° und 749 Mm. 9,3 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{28}H_{20}N_4Cl_2$:	Gefunden: I.	II.
N	11,69	11,1	11,19 %

Der Grund für den zu niedrig gefundenen Stickstoffgehalt dürfte neben der schweren Verbrennlichkeit darin zu suchen sein, dass etwas Dichlorbenzylidenbenzidin, das in Alkohol gleichfalls schwer löslich ist, im Analysenprodukt vorhanden ist.

Phenylendiamido-di-p-chlorbenzylcyanid,



Ebenso wurde p-Phenylendiamin auf dem Wasserbade mit 2 Mol. p-Chlormandelsäurenitril in alkoholischer Lösung

erhitzt. Nach einigen Stunden hatte sich ein gelbes Krystallmehl ausgeschieden, das nur in Pyridin löslich war, ohne aber daraus zu krystallisiren. Deshalb wurde die pyridinische Lösung mit Ligroïn gefällt und die Fällung zweimal mit Alkohol ausgekocht. Es resultirte ein Körper vom Schmelzp. 190°, der ebenfalls ziemlich schwer verbrennlich war.

I. 0,1600 Grm. Subst. gaben bei 14° und 745 Mm. 18 Cm.³ N.
II. 0,1299 Grm. Subst. enthielten bei 15° und 744 Mm. 15,5 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{28}H_{16}N_4Cl_2$:	Gefunden: I.	II.
N	13,85	13,0	13,67 %.

Condensationen des p-Chlorbenzaldehyds mit Ketonen.

p-Chlorbenzylidenaceton, $C_6H_4ClCH{=}CH.CO.CH_3$.

10 Theile p-Chlorbenzaldehyd und 16 Theile Aceton wurden mit 3600 Theile verdünntem Alkohol (30 %) emulsionsartig gemischt und 10 Theile 10procent. Natronlauge hinzugefügt. Nach öfterem, gutem Umschütteln beginnen sich gelbe Oeltröpfchen abzuscheiden und innerhalb 2—3 Tagen erstarrt das Oel zu einer krystallinischen Masse. Abfiltrirt, lässt es sich am besten aus Ligroïn krystallisiren, da es in Alkohol und Benzol zu leicht löslich ist. Die rein weissen Nadeln schmelzen bei 50°—51°.

0,1651 Grm. Subs. gaben 0,4025 Grm. CO_2 und 0,0710 Grm. H_2O.

	Berechnet auf $C_{10}H_9OCl$:	Gefunden:
C	66,66	66,49 %
H	5,00	4,77 „.

p-Chlorbenzylidenacetonphenylhydrazon,

$$C_6H_4ClCH{=}CH.C.CH_3$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_5.$$

Schmilzt man die molekularen Mengen von p-Chlorbenzylidenaceton und Phenylhydrazin zusammen, so entwickeln sich Wasserdämpfe, und beim Abkühlen wird die Masse fest. Aus Alkohol krystallisirt das Hydrazon in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzp. 160°.

0,1348 Grm. Subst. gaben bei 23° und 750 Mm. 12,4 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{10}H_{10}N_2Cl$:	Gefunden:
N	10,37	10,23 %.

p-Chlorbenzylidenacetonoxim, $C_6H_4ClCH{=}CH.C(NOH).CH_3$.

$1^1/_2$ Mol. Natronlauge wurden in wässrig-alkoholischer Lösung zu dem ebenfalls gelösten $1^1/_2$ Mol. Hydroxylaminchlorhydrat zugegeben, und das Chlorbenzylidenaceton, in Alkohol gelöst, zugesetzt. Nach zweistündigem Erhitzen am Rückflusskühler musste noch etwas mit Wasser verdünnt werden, um eine Krystallisation des Oxims zu erhalten.

Es ist am besten, die erste Reinigung aus Benzol und Petroläther zu bewerkstelligen. Ein nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lieferte das analysenreine Produkt in der Form von feinen, weissen Nadeln.

0,1459 Grm. Substanz gaben bei 18° und 752 Mm. 9,2 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{10}H_{10}ONCl$:	Gefunden;
N	7,18	7,21 %.

p-Chlorbenzylidenacetophenon, $C_6H_4ClCH{=}CH.CO.C_6H_5$.

10 Theile p-Chlorbenzaldehyd und 8,5 Theile Acetophenon wurden in 100 Ccm. Alkohol gelöst und 10 Theile 10procent. Natronlauge hinzugefügt. Nach 10 Minuten hatte sich fast die ganze Menge in feinen, gelben, Nadeln ausgeschieden.

Da das p-Chlorbenzylidenacetophenon in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist, eignet sich dieser vorzüglich als Krystallisationsmittel. Schmelzp. 103°—104°.

I. 0,1661 Grm. Subst. gaben 0,4475 Grm. CO_2 u. 0,0717 Grm. H_2O.
II. 0,1936 Grm. Subst. gaben 0,5266 Grm. CO_2 u. 0,0781 Grm. H_2O.

	Berechnet auf $C_{15}H_{11}OCl$:	Gefunden: I.	II.
C	74,38	73,48	74,18 %.
H	4,54	4,79	4,48 „.

Die Versuche, das Phenylhydrazon zu erhalten, schlugen eigenthümlicher Weise fehl. Aus alkoholischer Lösung krystallisirte stets nur das Ausgangsmaterial aus, und beim ein-

fachen Verschmelzen der Componenten konnte auch kein Wasseraustritt wahrgenommen werden.

p-Chlorbenzylidenacetophenonoxim,

$$C_6H_4.Cl.CH{=}CH.C(NOH).C_6H_5.$$

Ganz analog dem Acetonderivat bildete sich das Acetonphenonoxim. Beim vorsichtigen Fällen mit Wasser konnte man zuerst die Schmieren niederschlagen. Filtrirt man dann und verdünnt stärker, so fällt das Oxim in feinen Nadeln aus. Schmelzp. 153° (aus verdünntem Alkohol).

0,1569 Grm. Substanz gaben bei 18° und 752 Mm. 7,4 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{12}ONCl$:	Gefunden:
N	5,44	5,39 %.

Condensationen des p-Chlorbenzaldehyds mit Benzylcyanid.

α-Phenyl-p-chlorzimmtsäurenitril,

$$C_6H_4ClCH{=}C.CN$$
$$\quad\quad\quad

überhaupt der Verseifung sehr schwer zugänglich, entgegen der Angabe H. Frost's.

Martin Freund und Paul Remse unterwarfen das Phenylzimmtsäurenitril der Reduction mit Natrium und erhielten dabei, je nach den Versuchsbedingungen, Dibenzyl in vorherrschender Menge und Diphenylpropylamin als Nebenprodukt.

Setzt man zu der kochenden alkoholischen Lösung des Phenyl-p-chlorzimmtsäurenitrils durch den Rückflusskühler Natrium (10 Theile auf 5 Theile Nitril) in kleinen Stücken langsam zu, so wird das Nitril reducirt. Beim Abtreiben mit Wasserdampf sammelt sich in der Vorlage ein gelbes Oel, das bald erstarrt.

Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man feine weisse Nadeln, die bei 52° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt ist vollkommen identisch mit dem für Dibenzyl in der Litteratur angegebenen. Eine Analyse bestätigte das Vorliegen dieser Verbindung.

0,0937 Grm. Subst. gaben 0,3159 Grm. CO_2 und 0,0617 Grm. H_2O.

	Berechnet auf $C_{14}H_{14}$:	Gefunden:
C	92,31	91,94 %
H	7,69	7,18 „.

Die Bildung von Dibenzyl

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH_2 \\ | \\ C_6H_5 . CH_2 \end{array}$$

ist höchst merkwürdig.

Das Auftreten eines Monochlordiphenylpropylamins konnte nicht beobachtet werden.

p-Nitrophenyl-p-chlorzimmtsäurenitril,

$$C_6H_4ClCH{=}C{-}CN$$
$$\quad\quad\quad

wird. Vortheilhaft ist es auch, die Condensation bei etwa 40° auszuführen, da sonst zu grosse Mengen Alkohol nöthig sind, um das p-Nitrobenzylcyanid in Lösung zu halten. Aus Eisessig umkrystallisirt, fielen feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 180° aus.

I. 0,0749 Grm. Substanz gaben bei 15° und 763 Mm. 6,4 Cm.³ N.
II. 0,1649 Grm. Subst. gaben 0,3825 Grm. CO_2 u. 0,0508 Grm. H_2O.

	Berechnet auf $C_{15}H_9O_2N_2Cl$:	Gefunden: I.	II.
C	63,38	—	63,28 %
H	3,16	—	3,42 „
N	9,86	10,03	— .

Mono-p-chlorstilben,

$$C_6H_4ClCH$$
$$\|$$
$$C_6H_5—CH$$

Erhitzt man Benzaldehyd mit Phenylessigsäure im Einschlussrohr auf 250°, so entsteht unter Kohlensäureabspaltung Stilben.[1])

Unter den angegebenen Bedingungen wurde auch der p-Chlorbenzaldehyd dieser Reaction unterworfen. Nach achtstündigem Erhitzen auf 250° machte sich beim Oeffnen des Rohres starker Druck bemerkbar. Im Rohre selbst hatten sich Krystalle ausgeschieden, die von braunem Oel umgeben waren. Zur Reinigung wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt zur Entfernung noch vorhandener Phenylessigsäure.

Die abfiltrirten Krystalle wurden schliesslich zweimal aus Eisessig umkrystallisirt. Die weissen glänzenden Blättchen schmolzen bei 127°.

0,1589 Grm. Subst. gaben 0,4655 Grm. CO_2 und 0,0763 Grm. H_2O.

	Berechnet auf $C_{14}H_{11}Cl$:	Gefunden:
C	78,97	79,05 %
H	5,14	5,33 „ .

[1]) v. Walther u. Wetzlich, dies. Journ. [2] 61, 171.

α-Cyan-p-chlorzimmtsäureäthylester,

$C_6H_4ClCH{=}C(CN)COOC_2H_5$.

p-Chlorbenzaldehyd wurde in wenig Alkohol gelöst und die entsprechende Menge Cyanessigester zugefügt. Wenige Tropfen einer Natriumalkoholatlösung erzeugten schon eine lebhafte Gelbfärbung der Flüssigkeit, verbunden mit einer geringen Erwärmung, und im Verlauf von 2—3 Stunden begann sich der neue Körper in langen farblosen Spiessen auszuscheiden, die schon so rein waren, dass nur noch etwas Waschen mit Alkohol nöthig war, um das Produkt analysenrein zu haben. In den indifferenten organischen Lösungsmitteln ist der Ester leicht löslich, schwer löslich ist er in kaltem Alkohol und Petroläther. Schmelzp. 93°.

Die Ausbeuten schwankten bei den kleinen Ansätzen, die höchstens mit 10 Grm. Ausgangsmaterial vorgenommen wurden, zwischen 60 %—70 %.

Wichtig ist die richtige Concentration des Alkohols: ist zu viel davon vorhanden, so scheiden sich kleine Krystalle aus, und beim Verdunsten der Lösung bleibt nur ein Oel zurück, das erst nach Verlauf von Wochen zu erstarren begann.

I. 0,1561 Grm. Subst. gaben 0,3495 Grm. CO_2 u. 0,0607 Grm. H_2O.
II. 0,1414 Grm. Substanz gaben bei 26° und 759 Mm. 7,9 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{11}H_{10}O_2NCl$:	Gefunden: I.	II.
C	61,27	61,06	—
H	4,25	4,52	—
N	5,95	—	6,19 %.

Versuche, die darauf abzielten, die Cyangruppe zu verestern, um zu dem Benzalmalonsäureester zu gelangen, blieben erfolglos. Gegen Säuren zeigte sich der Ester ausserordentlich beständig, auch alkoholische Salzsäure vermochte ihn, selbst beim Erhitzen im Einschlussrohr auf 130°, nicht zu verändern.

In Bezug auf Alkalien verhält sich das Chlorderivat dem Carrick'schen α-Cyanzimmtsäureester[1]) ganz analog: geringe

[1]) Carrick, dies. Journ. [2] 45, 500.

Mengen, selbst schwacher Basen, spalteten leicht in die Componenten.

Gegen Brom ist der Körper inactiv, es gelang keine Addition an die ungesättigte Bindung, sondern alle in der Richtung unternommenen Versuche gaben das Ausgangsprodukt unverändert zurück.

Dagegen liess sich der Ester leicht zu der Cyanchlorzimmtsäure verseifen. Am besten ist es, dazu eine halbnormale Lösung von alkoholischem Kali zu nehmen, da bei dieser Concentration der Ester rascher gelöst wird. Die Ausscheidung des Kalisalzes geht dessen ungeachtet schnell von statten, so dass die Ausbeute eine gute war.

Das Kalisalz ist in Alkohol und in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, aus letzterem krystallisirt es in kleinen, glänzenden Nadeln.

α-Cyan-p-chlorzimmtsäure,

$$C_6H_4ClCH{=}C(CN)COOH.$$

Das obige Kaliumsalz wurde, um die Bildung des sauren Kaliumsalzes zu vermeiden, in warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Der abfiltrirte Niederschlag hatte den Schmelzp. 182°. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz das weisse Krystallmehl bei 195°.

Die Cyanzimmtsäure kann man auch direct aus Aldehyd und Cyanessigsäure darstellen durch einfaches Verschmelzen der Componenten. Beim Erhitzen des molekularen Gemisches des p-Chlorbenzaldehyds und der Cyanessigsäure auf 150° im Oelbade tritt unter Wasserabscheidung die Reaction ein, und nach kurzem Abkühlen erstarrt die ganze Masse. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man ein dem obigen ganz ähnlich aussehendes Produkt vom Schmelzp. 196°.

Die Analysen bestätigten die Identität der beiden Säuren.

I. 0,1308 Grm. Subst. gaben 0,2758 Grm. CO_2 u. 0,0352 Grm. H_2O.
II. 0,2237 Grm. Subst. enthielten bei 21° u. 752 Mm. 13,4 Cm.³ N

	Berechnet auf $C_{10}H_6O_2NCl$:	Gefunden: I.	II.
C	57,97	57,40	—
H	2,89	2,99	—
N	6,76	—	6,73 %

Zur näheren Charakterisirung wurden noch mehrere Salze der Cyan-p-chlorzimmtsäure dargestellt.

Liess man die Säure mit wässrigem Ammoniak verdunsten, so bildete sich ohne merkliche Zersetzung das Ammoniumsalz, das in Wasser leicht löslich war und als Ausgangsprodukt für die anderen Salze verwendet wurde.

So gab die wässrige Lösung mit $BaCl_2$ ein in der Wärme lösliches Baryumsalz, das in kleinen feinen Nadeln krystallisirt, die im Laufe der Zeit ihr Krystallwasser abgeben und verwittern. Mit $CuCl_2$ versetzt, fiel das grüne Kupfersalz aus, das aber durch Kochen mit Wasser zersetzt wird.

Schliesslich wurde das Silbersalz in absolut alkoholischer Lösung als weisser, amorpher Niederschlag dargestellt.

Die Analyse des ziemlich haltbaren Silbersalzes ergab bei

0,0785 Grm. Substanz 0,0345 Grm. AgCl.

	Berechnet auf $C_{10}H_5O_2NClAg$:	Gefunden:
Ag	34,39	34,05 %.

Durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure erhält man den

Methylester der p-Chlorcyanzimmtsäure,

$$C_6H_4ClCH{=}\overset{\overset{CN}{|}}{C}.COOCH_3,$$

der beim Erkalten in feinen, verfilzten Nadeln auskrystallisirt, die, ebenso wie der Aethylester, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Schmelzp. 121°.

I. 0,0799 Grm. Subst. gaben 0,1742 Grm. CO_2 u. 0,0268 Grm. H_2O.
II. 0,1708 Grm. Substanz gaben bei 15° und 744 Mm. 9,6 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{11}H_8O_2NCl$:	Gefunden: I.	II.
C	59,72	59,58	—
H	3,62	3,72	—
N	6,33	—	6,43 %.

Beim Erhitzen der Cyanzimmtsäure auf 240° wird nach Fiquet[1]) Kohlensäure abgespalten und das Zimmtsäurenitril destillirt über.

[1]) Ann. chim. [6] 29, 442.

Auch die Cyan-p-chlorzimmtsäure spaltet bei dieser Temperatur Kohlensäure ab und ein dunkelbraunes Oel geht über, welches das p-Chlorzimmtsäurenitril

$$C_6H_4ClCH{=}CH.CN$$

vorstellt.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Sowohl die Cyanzimmtsäure als auch ihr Ester wurden in äquimolekularen Mengen mit Phenylhydrazin bis 160° erhitzt. Es trat lebhafte Reaction ein unter Entwicklung von Wasserdämpfen. Das Produkt wurde beim Erkalten rasch fest und liess sich aus 60 procent. Alkohol leicht umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt lag bei 156°.

Sein ganzes Verhalten, sowie auch der Schmelzpunkt liessen sofort auf Benzylidenphenylhydrazon schliessen: z. B. färbten sich die schwach gelblichen Nadeln am Licht roth. Zum Ueberfluss wurde noch eine Analyse gemacht, die das Vorliegen des Benzylidenphenylhydrazons bestätigte.

0,0750 Grm. Substanz gaben bei 14° und 755 Mm. 9,5 Cm.³ N.

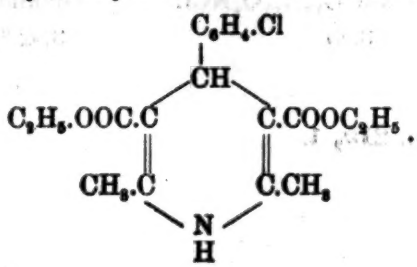
I. Berechnet auf $C_{13}H_{12}N_2$: Benzylidenphenylhydrazon.
II. Berechnet auf $C_{16}H_{12}ON_2$: Phenylhydrazid der Cyanzimmtsäure.

I. 14,3 % N, II. 15,91 % N. Gefunden: 14,7 % N.

Die Reaction ist also derart verlaufen, dass in Folge der grossen Unbeständigkeit des Cyanzimmtsäureesters gegen Basen, Phenylhydrazin Spaltung in Benzaldehyd und Cyanessigester hervorgerufen und mit dem entstehenden Benzaldehyd das Hydrazon gebildet hat.

Condensation des p-Chlorbenzaldehyds mit Ammoniak und Acetessigester.

γ-p-Chlorphenyldihydrolutidindicarbonsäureester,



Die fruchtbare und im Allgemeinen leicht eintretende Hantzsch'sche Pyridinsynthese[1]), die, ausgehend vom Dihydrocollidindicarbonsäureester, schliesslich zu den methylirten Pyridinen führt, wurde auch auf den p-Chlorbenzaldehyd mit Erfolg ausgedehnt.

Anfangs bildete sich beim Erhitzen von Acetessigester und p-Chlorbenzaldehyd in concentrirt alkoholischem Ammoniak und darauf folgender Verdunstung ein Oel, das keine Neigung zum Erstarren zu haben schien, während der Chlorbenzaldehyd, mit je einem Molekül Acetessigester und Amidocrotonsäureester erhitzt, sofort ein festes, in kaltem Alkohol schwer lösliches Produkt lieferte. Trug man diese Krystalle in das Oel des ersten Ansatzes ein, so fand auch da bald Krystallisation statt. Grössere Mengen liessen sich nun sehr leicht darstellen, indem bei Krystallisationsverzögerungen einige wenige Krystalle genügten, um den Dihydrolutidindicarbonsäureester in seinen charakteristischen, derben Krystallen zu erhalten.

1 Mol. p-Chlorbenzaldehyd wurde mit 2 Mol. Acetessigester und der berechneten Menge einer titrirten concentrirt alkoholischen Ammoniaklösung 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war. Beim Abkühlen krystallisirte der Ester in sehr guter Ausbeute aus.

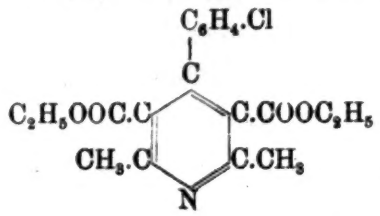
Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügte, um den Körper, wenn auch nicht farblos, doch rein in derben, aneinander gereihten Platten zu erhalten. Schmelzp. 147°. Der Ester ist ziemlich schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

0,2615 Grm. Substanz gaben bei 22,5° und 755 Mm. 9,1 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{19}H_{22}O_4NCl$:	Gefunden:
N	3,85	3,92 %.

[1]) Ann. Chem. 215, 1.

p-Chlorphenyllutidindicarbonsäureester,



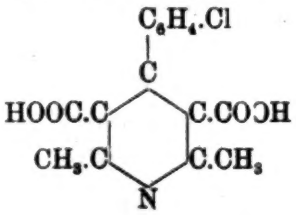
Leitet man in die alkoholische Suspension des Dihydrolutidindicarbonsäureesters salpetrige Säure ein, so löst sich unter Erwärmung der suspendirte Ester auf. Die Reaction ist beendet, wenn sich eine Probe in verdünnten Säuren klar löst, da der Dihydrolutidincarbonsäureester in Säuren und Basen gleichmässig unlöslich ist.

Die alkoholische Lösung scheidet beim Stehen kein salpetersaures Salz aus. Fügt man dagegen Alkali zu bis zur schwach basischen Reaction, so fällt ein Oel aus, das nach kurzer Zeit erstarrt. In Alkohol ist es leicht löslich, Ligroïn und Petroläther sind die besten Krystallisationsmittel. Aus Ligroïn krystallisirt es in weissen, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 67°. Die Analyse bestätigte, dass der um 2 Atome Wasserstoff ärmere Chlorphenyllutidincarbonsäureester vorlag.

0,2380 Grm. Substanz gaben bei 23° und 750 Mm. 8,8 Cm.³ N.

	Berechnet auf $C_{19}H_{20}O_4NCl$:	Gefunden:
N	3,86	4,01 %.

γ-p-Chlorphenyllutidincarbonsäure,



Wird der Ester mit etwas mehr als der berechneten Menge alkoholischen Natrons (10 % Natrium in Alkohol gelöst) gekocht, so tritt unter Rothfärbung des Alkohols Verseifung ein. Mit concentrirter Salzsäure versetzt, bildet sich ein schwer lösliches Salz, welches aber durch Verdünnen mit Wasser schon gespalten wird. Kocht man dann mit Wasser aus, so bleibt die freie Säure als ein schwach gefärbtes Pulver

zurück, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. (Nur Pyridin löste sie leicht auf unter Bildung eines in Wasser leicht löslichen Salzes.) Deshalb wurde mit Alkohol zweimal ausgekocht, wodurch wenigstens eine gewisse Reinigung erzielt werden konnte.

0,2009 Grm. Substanz gaben bei 22° und 758 Mm. 8,8 Ccm.³ N.

	Berechnet auf $C_{15}H_{12}O_4NCl$:	Gefunden:
N	4,58	4,94 %.

Der Schmelzpunkt des weissen Pulvers liegt bei 274°. Erhitzt man nur wenige Grade höher, so beginnt eine starke Kohlensäureentwicklung unter Zersetzung der Dicarbonsäure und Bildung des γ-p-Chlorphenyllutidins.

Dresden, im Februar 1902.

Ueber m-Dinitroacetophenon und seine Derivate;[1])

von

L. Berend und F. Heymann.

1. Mittheilung.

Bis jetzt sind nur Mononitroacetophenone einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden.[2]) Dinitroacetophenone direct darzustellen, ist meines Wissens bislang nicht versucht worden. Allerdings haben in neuester Zeit H. Rupe, A. Braun und K. Zembuski über das o-Nitro-m-dimethylamidoacetophenon und das o-Amido-m-dimethylamidoacetophenon berichtet.[3]) Diese sind nun auch die einzigen bis jetzt bekannten

[1]) Die Vorversuche zu dieser Arbeit hat der eine von uns mit Herrn Cand. A. Erlenmeyer durchgeführt.

[2]) Engler u. Emmerling, Ber. 3, 886; Gevekoht, Ann. Chem. 221, 334; Buchka, Ber. 10, 1714; Biginelli, Gaz. chim. 24, 437; Drewsen, Ann. Chem. 212, 160; Campe, Arch. Pharm. 240, 1 (1902).

[3]) Ber. 34, 3521.

Derivate, die sich von einem Dinitroacetophenon ableiten lassen.

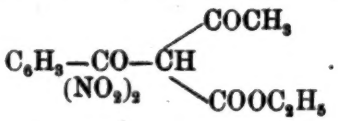
Da dieselben als Ausgangspunkt für gewisse Synthesen Interesse beanspruchen, haben wir vor einiger Zeit — vom m-Dinitrobenzoylchlorid ausgehend — nach der Claisen'schen Methode der fractionirten Acylirung den m-Dinitroacetessigester und das m-Dinitroacetylaceton dargestellt.

Während aus jenem durch Spaltung mittelst Schwefelsäure glatt das Dinitroacetophenon entsteht, gelingt es nicht, aus diesem durch Einwirkung von Ammoniak und Alkalien dasselbe zu gewinnen; es resultirte stets m-Dinitrobenzoësäure, was wohl auf die Anhäufung negativer Gruppen zurückzuführen ist.

m-Dinitrobenzoylchlorid, $C_6H_3(NO_2)_2COCl$.

Dasselbe entsteht nach bekanntem Verfahren fast quantitativ. Es siedet unter 10—11 Mm. Druck constant bei 196° und erstarrt in der Vorlage in Form langer prismatischer Nadeln, welche bei 74° schmelzen. Aus absolutem Benzol krystallisirt es in blendend weissen Nädelchen.

m-Dinitrobenzoylacetessigester,



Zu seiner Darstellung wurden die Mengenverhältnisse von Acetessigester, Dinitrobenzoylchlorid und Natrium der Vorschrift entsprechend gewählt.[1]) Das Chlorid muss in fein gepulvertem Zustande eingetragen werden, da dasselbe zu seiner Lösung eine zu grosse Menge von Aether erfordert. Auf die Einhaltung der niedrigen Temperatur muss sorgfältig geachtet werden, um die Bildung von Dinitrobenzoësäureäthylester möglichst zu vermeiden.

Bei der Zersetzung der wässrigen Natriumsalzlösung des Dinitrobenzoylacetessigesters mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich der freie Ester als ein tiefbraunes Harz aus, das sich am Rührer und der Gefässwandung absetzt. Bringt man das-

[1]) L. Claisen u. L. Haase, Ann. Chem. 291, 63.

selbe in eine geringe Menge Aether, so bleibt eine feste, graue Substanz zurück, da derselbe nur die Verunreinigung aufnimmt und den Ester in der Kälte nur wenig löst. Ausbeute an Rohprodukt 75%—80% der Theorie. Aus Alkohol krystallisirt der Ester in feinen hellgelben Nadeln. Löst man denselben in Essigäther und fügt bis zur beginnenden Trübung Petroläther hinzu, so erscheint er in langen, derben Prismen. Schmelzp. 92°.

1. 0,1936 Grm. gaben 0,3433 Grm. CO_2 und 0,0659 Grm. H_2O.
2. 0,2027 Grm. gaben bei 25° und 763 Mm. Druck 15,6 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet für die Formel $C_{13}H_{12}O_8N_2$:	Gefunden:
C	48,1448	48,36 %
H	3,7070	3,72 „
N	8,6416	8,68 „
O	39,5061	39,24 „.

m-Dinitroacetophenon, $C_6H_3(NO_2)_2COCH_3$.

Kocht man den m-Dinitrobenzoylacetessigester mit 33 bis 40 procent. Schwefelsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung etwa 8—10 Stunden lang, so resultirt nach dem Erkalten eine krystallinische Masse, die mit 2 procent. Natronlauge zerrieben wird. Das Ungelöste wird in viel Aether gelöst, nochmals mit etwas Natronlauge und Wasser behandelt. Nach dem Abdestilliren der über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt das Keton in Form gelber Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt es in weisslich gelben Blättchen. Ganz rein weiss erhält man dasselbe aus Ligroïn in glänzenden Nadeln. Schmelzp. 82°—84°. Befremdend ist der niedrige Schmelzpunkt, da das m-Mononitroacetophenon bei 80°—81° schmilzt, wie seine Darsteller angeben, mit Ausnahme von Biginelli[1]), der den Schmelzpunkt bei 75°—76° fand. Derselbe weist ausdrücklich auf diese Differenz hin.

I. a) 0,2432 Grm. gaben 0,4077 Grm. CO_2 und 0,0686 Grm. H_2O.
   b) 0,2434 Grm. gaben 28,7 Ccm. N bei 17,5° und 753,2 Mm. B.
II. 0,2057 Grm. gaben 0,3462 Grm. CO_2 und 0,0551 Grm. H_2O.
III. a) 0,1856 Grm. gaben 0,3090 Grm. CO_2 und 0,0501 Grm. H_2O.
   b) 0,1590 Grm. gaben bei 14° und einem Druck von 765,5 Mm. 17,9 Ccm. N.

[1]) P. Biginelli, Gaz. chim. 24, 438.

	Berechnet für die Formel $C_8H_6N_2O_5$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	45,71	45,72	45,89	45,40 %
H	2,85	3,13	2,97	2,99 „
N	13,33	13,58	13,58	13,35 „
O	38,09	37,57	37,56	38,26 „.

m-Dinitroacetophenonphenylhydrazon,

$$C_6H_3(NO_2)_2C{=}N{-}NHC_6H_5.$$
$$\dot{C}H_3$$

Vermischt man das in Eisessig gelöste Keton mit der berechneten Menge von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure gelöst, so scheiden sich alsbald tiefrothe Nadeln ab, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, rein purpurroth erscheinen. Schmelzp. 212°.

Die Stickstoffbestimmung von 0,0958 Grm. ergab bei 26° und 765,2 Mm. Druck 15,9 Ccm. N.

	Ber. für die Formel $C_{14}H_{12}N_4O_4$:	Gefunden:
N	18,66	18,66 %.

m-Diamidoacetophenon,

$$C_6H_3(NH_2)_2COCH_3.$$

Dasselbe wird durch Reduction des m-Dinitroketons mittelst Zinn und 25 procent. HCl bei Wasserbadtemperatur leicht und nahezu quantitativ erhalten. Es ist schwer in Aether, leicht in Wasser löslich; daher braucht man von jenem zum Ausziehen der Base grosse Mengen.

Das Diamidoacetophenon krystallisirt aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in hellgelben Blättchen, aus Aether in grossen, derben Prismen und aus Wasser in sternförmig gruppirten Nadeln. Im feuchten Zustand ist es empfindlich und bräunt sich allmählich. Schmelzp. 133°—134°.

0,1130 Grm. gaben 0,2640 Grm. CO_2 und 0,0710 Grm. H_2O.
0,1564 Grm. gaben bei 768 Mm. Druck und 16,5° 24,5 Ccm. N.

	Ber. für die Formel $C_8H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	64,00	63,71 %
H	6,66	6,98 „
N	18,66	18,50 „
O	10,66	10,81 „.

m-Dinitrobenzoylacetylaceton,

$C_6H_3(NO_2)_2COCH_2COCH_2COCH_3$.

Dasselbe wurde aus m-Dinitrobenzoylchlorid und Acetylaceton analog dem Dinitrobenzoylacetessigester gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in glänzenden, schwach gelblichen Nadeln. Schmelzp. 153°.

0,2032 Grm. gaben 0,3636 Grm. CO_2 und 0,0640 Grm. H_2O.

0,1838 Grm. gaben bei 747,8 Mm. Druck und 12° 15,05 Grm. Stickstoff.

	Berechnet für die Formel $C_{12}H_{10}N_2O_7$:	Gefunden:
C	48,98	48,84 %
H	3,40	3,49 „
N	9,52	9,59 „
O	38,09	38,08 „.

Diese Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Ferner ist die Darstellung des 1,2,4-Dinitroacetophenons und seiner Abkömmlinge aus dem 1,2,4-Dinitrobenzoylchlorid, welches bei 41°—42° schmilzt, in Angriff genommen; die Untersuchung desselben wird den Gegenstand der Dissertation eines jüngeren Fachgenossen bilden.

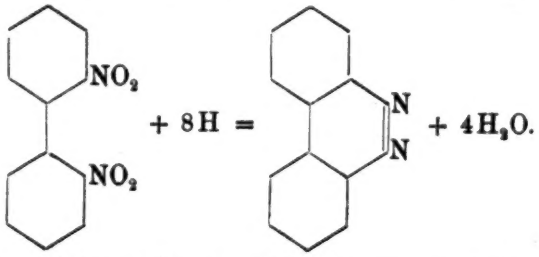
Kiel, den 11. März 1902, Chem. Institut der Universität.

Ueber die elektrochemische Reduction von 2,2-Dinitrodiphenyl zu Phenazon und einige Derivate des Phenazons;

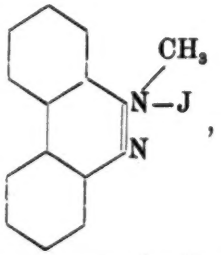
von

Th. Wohlfahrt.

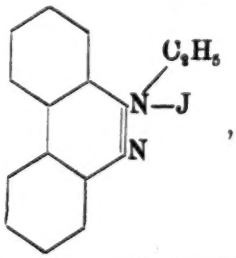
Die Reduction verläuft nach der Gleichung:



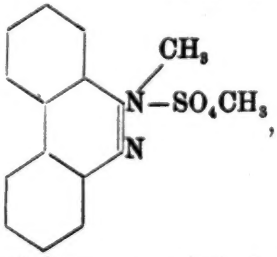
Von den Abkömmlingen des Phenazons habe ich folgende untersucht:



Phenazonmethyljodid,



Phenazonäthyljodid,



Methylphenazonmethylsulfat.

Zur Darstellung des 2,2-Dinitrodiphenyls benutzte ich die von St. v. Niementowski[1]) gemachten Angaben, und erzielte damit gute Resultate. Für die Herstellung im Laboratorium in kleineren Mengen finde ich es zweckmässig, die Benzolauszüge, die das 2,2-Dinitrodiphenyl enthalten, sehr stark zu concentriren und dann noch heiss mit dem $1^1/_2$fachen Volumen Alkohol zu versetzen. Der gewünschte Körper fällt sofort in kleinen braungelben Krystallen aus, die rein sind. Das beigemischte o-Nitrochlorbenzol bleibt in Lösung.

Es gelang mir nicht, das 2,2-Dinitrodiphenyl auf die Weise herzustellen, wie es Ullmann und W. Russel-Forgan[2]) beschrieben haben, obgleich ich die Bedingungen genau eingehalten habe.

Die Reduction des 2,2-Dinitrodiphenyls geschah folgendermaassen.

Anode: Bleistreifen in einer mit kalt gesättigter Sodalösung gefüllten Thonzelle.

Kathode: Nickeldrahtnetzcylinder von 250 Qcm. einseitiger Oberfläche. Das Ganze in einem Becherglas.

Kathodenflüssigkeit.

10 Grm. 2,2-Dinitrodiphenyl heiss in 220 Ccm. Alkohol und 30 Ccm. Wasser gelöst, mit einem Zusatz von 2 Grm. Natriumacetat. Bei einer Kathodenstromdichte von 5—6 Ampère pro Quadratdecimeter verläuft die Reduction äusserst glatt, ohne Entwicklung von Wasserstoff. Nachdem etwas mehr als die nöthigen 8,8 A.-St. eingeleitet waren, wurde der Strom unterbrochen und die Lösung filtrirt.

Aus dem stark eingedampften Filtrat wird das Phenazon mit Wasser ausgefällt. Hierauf löst man das Rohprodukt mehrmals in verdünnter Salzsäure, filtrirt und fällt mit Ammoniak aus, wobei die Substanz in feinen grüngelben Nädelchen erhalten wird, die bei 156° schmelzen.

Täuber[3]) hat einen Körper beschrieben, der durch Re-

---

[1]) Ber. **34**, 3325. [2]) Das. 3802.
[3]) Ber. **24**, 3085.

duction von 2,2-Dinitrodiphenyl auf chemischem Wege erhalten wurde und auch bei 156° schmilzt. Hiermit dürfte die Identität der beiden Stoffe nachgewiesen sein.

Die Ausbeute beträgt 95% der Theorie.

Ein Hydroxyphenazon konnte bei der Reduction in alkalischer Lösung nicht erhalten werden.

Bei der Reduction von Phenazon in salzsaurer Lösung, nach der von Böhringer und Söhne D.R.P. Nr. 116942 angegebenen Weise, erhielt ich das salzsaure Salz des Hydrophenazons als weissen Niederschlag.

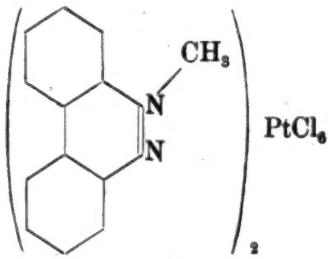
Täuber hat seine Eigenschaften näher beschrieben.[1])

Dass das Phenazon in Betreff der Anlagerung von Jodalkylen sich wie das Phenazin verhalten würde, war anzunehmen, konnte aber nicht mit Bestimmtheit erwartet werden. Folgende Versuche zeigen nun, dass es sich wirklich ähnlich verhält.

Methylphenazonmethylsulfat.

Phenazon wird in einem Ueberschuss von Dimethylsulfat in der Hitze gelöst und einige Minuten auf 80°—100° erwärmt. Die etwas abgekühlte Lösung versetzt man nun mit Aether, worauf sich ein gelbbraun gefärbter Niederschlag abscheidet.

Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man gelbe, sehr hygroskopische Nadeln. Zur Bestimmung stellte ich mir das Platindoppelsalz her, das folgende Formel hat.



[1]) Ber. 24, 3086.

und in gelben glänzenden Blättchen aus verdünnter Salzsäure auskrystallisirt.

Angewandt:	Gefunden:
0,2076 Grm. Substanz	24,23 % Pt
0,0503 Grm. Pt.	Theorie: 24,42 % Pt.

Phenazonmethyljodid.

Aus dem Methylphenazonmethylsulfat, das sich auf die vorige Weise bequem erhalten lässt, stellte ich mir mittelst Jodkalium das Phenazonmethyljodid dar.

Eine concentrirte Lösung von nicht umkrystallisirtem Methylphenazonmethylsulfat in Wasser wird mit Jodkaliumlösung versetzt, wobei sich rothe Krystallblättchen abscheiden. In Wasser lösen sie sich mit gelber Farbe und sind daraus umkrystallisirbar. Mit Aether aus alkoholischer Lösung ausgefällt, sind ebenfalls schöne Krystalle erhältlich. Aus Eisessig krystallisirt das Jodid in dunkelrothen Krystallen, welche analysirt wurden.

Ueber 100° erhitzt, zersetzt es sich, färbt sich dabei dunkelrothbraun und schmilzt bei 185°—187°.

Angewandt:	Gefunden:
0,4382 Grm. Substanz	39,2 % J
0,3172 Grm. AgJ.	Theorie: 39,44 % J.

Zur Analyse wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat das Jod ausgefällt.

Löst man in Alkohol und versetzt mit einer Lösung von Jod in Alkohol, so erhält man graubraune, aus Alkohol umkrystallisirbare Blättchen, die ein Jodadditionsprodukt darstellen.

Phenazonäthyljodid.

Das Phenazonäthyljodid wurde durch directe Einwirkung von Jodäthyl erhalten. Phenazon wurde mit einem Ueberschuss von Jodäthyl einige Zeit lang gekocht, wobei es zuerst in Lösung ging. Beim Erkalten und Versetzen mit Aether schieden sich rothe Krystalle ab, die äusserlich dem Phen-

azonmethyljodid glichen, aber in Wasser leichter löslich sind, als das letztere.

Die in Alkohol gelösten und mit Aether ausgefällten Krystalle wurden analysirt.

Angewandt:	Gefunden:
0,3301 Grm. Substanz	37,6 % J
0,2297 Grm. AgJ	Theorie: 37,8 % J.

Es verhält sich wie das Phenazonmethyljodid; der Schmelzpunkt liegt bei 185°—187°.

Das Phenazon ist, auf die von mir angegebene Weise durch elektrolytische Reduction von o-Dinitrodiphenyl hergestellt, ein leicht zugänglicher Körper geworden. Ferner zeigen die angestellten Versuche, dass von den beiden Stickstoffatomen des Phenazons immer nur eines fünfwerthig wird bei Anlagerung von Jodalkylen.

Giessen, im Februar 1902, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Ueber Nitrochinolone und Nitrocarbostyrile;

von

Herman Decker.

(Fortsetzung.)[1])

Nitrirung der ana-Nitroalkylchinolone.

Das a-Nitro-n-methylchinolon, aus dem Jodmethylat bereitet, giebt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure während einiger Stunden auf dem Wasserbade ein drittes isomeres Trinitromethylchinolon. In gereinigtem Zustande krystallisirt es aus Toluol in der Wärme in zwei Formen, die eine, Krystalltoluol enthaltend, scheidet sich anscheinend mit Vorliebe aus heissen Lösungen aus und stellt hellgelbe glänzende Spiesse dar, die leicht zu kreideartigen, weissen Pseudokrystallen verwittern, die andere, ohne Krystallkohlenwasserstoff, erscheint in kurzen, hochgelben derben Prismen, und kann von den Pseudokrystallen, die leicht zerreiblich sind, mechanisch getrennt werden. Krystallisirt man die getrennten Formen aus heissem Toluol, so erhält man wieder ein Gemenge der beiden Krystallarten. Ich vermuthete, dass eine der Formen die stabilere sein müsste, und liess ein aus der warmen Lösung abgeschiedenes Gemenge unter der gesättigten Toluollösung 4 Monate lang bei Zimmertemperatur stehen, allein nach Verlauf dieser Zeit fand keine merkliche Veränderung der Menge der einen Krystallart zu Gunsten der anderen statt, so dass diese Frage unentschieden blieb.

Beide Formen verhalten sich beim Erwärmen gleich, da das Toluol bei seinem Siedepunkt quantitativ entweicht, bei 200° tritt Dunkelfärbung ein, bei 221° schmilzt die Substanz unter Zersetzung, es entweichen gelbe Dämpfe, die den in der Schwefelsäure des Schmelzpunktbestimmungsapparates befindlichen Theil der Capillarröhre intensiv gelb färben. Beim Erwärmen auf höhere Temperatur tritt manchmal Verpuffung unter Feuererscheinung auf; dadurch wird die Verbrennung aller Trinitrochinolone erschwert.

[1]) Dies. Journ. [2] **64**, 85.

In allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme der concentrirten Säuren, ist das a-Trinitromethylchinolon schwer löslich. 100 Thle. Toluol lösen bei 29° 0,18 Theile der Substanz

0,2598 Grm., bei 150° getrocknet, gaben 0,3845 Grm. CO_2 und 0,0547 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_5N_4O_7$:	Gefunden:
C	40,81	41,37 %
H	2,05	2,33 „.

Durchaus analog verhält sich das homologe ana-Nitro-n-methylchinolon beim energischen Nitriren, und liefert ein neues Trinitroäthylchinolon, das ebenfalls bei 222° und unter denselben Erscheinungen, wie sein oben geschildertes Methylhomologon, schmilzt, sich aber dadurch unterscheidet, dass es sich stets mit Krystalltoluol aus diesem Lösungsmittel ausscheidet.

Bei der Verbrennung gaben 0,2206 Grm. Substanz, bei 130° getrocknet, 0,3434 Grm. CO_2 und 0,0557 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_5N_4O_7$:	Gefunden:
C	42,85	42,40 %
H	2,62	2,76 „.

Von seinem Isomeren p-Trinitro-n-methylchinolon, das einen naheliegenden Schmelzpunkt aufweist, unterscheidet es sich dadurch, dass letzteres bei 225°, falls es rein ist, sich nicht wesentlich, wenigstens nicht in den Zeitgrenzen einer Schmelzpunktsbestimmung, zersetzt.

Nachdem die Versuche gezeigt haben, dass also die ana-, meta- und para-Nitroalkylchinolone beim energischen Nitriren drei verschiedene Reihen von Trinitroalkylchinolonen geben, erübrigt noch die Untersuchung der am schwersten zugänglichen ortho-Nitrochinolone, über deren Resultate ich demnächst berichten werde.

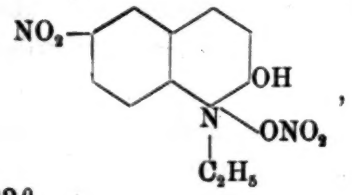
Bildung von Dinitroalkylchinolonen.

Die Nitrirung der Alkylchinolone und Nitroalkylchinolone verläuft nur dann unter ausschliesslichem Auftreten von Trinitroprodukten, wenn sie während mehrerer Stunden mit rauchender Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur ausgeführt wird. Erwärmt man blos $^1/_4$ Stunde lang zum Kochen oder weniger als eine Stunde lang auf dem Wasserbade, so werden sich vorwiegend Dinitroprodukte gebildet haben. Die Tren-

nung derselben von den Monoderivaten, deren Nitraten und den Trinitroprodukten ist eine nicht immer dankbare Aufgabe. Dieser Umstand und die Erwägung, dass die Aufklärung der Isomerieverhältnisse der Trinitroderivate, die so leicht und glatt entstehen, auch den Stellungsnachweis für die Diderivate mit sich bringen wird, hielten mich von einer systematischen Untersuchung der letzteren ab, und ich stelle hier nur gelegentlich gewonnene Resultate zusammen.

p-Dinitro-n-äthylchinolon.

Das p-Nitroäthylchinolon giebt mit Salpetersäure in der Kälte ein prachtvolles, in hellgelben Nadeln krystallisirendes Salz:



vom Schmelzp. 183°.

Mit Wasser zusammengebracht oder auf 100° erwärmt, zerfällt es glatt unter Zurückbildung der Base; an der Luft verwittern die Krystalle rasch unter Abgabe von Salpetersäure.

Die Existenz dieses in mässig verdünnter Salpetersäure schwer löslichen Salzes ist vielleicht der Grund, weshalb das Dinitroäthylchinolon, das verhältnissmässig leicht beim Erwärmen von p-Nitroäthylchinolon mit concentrirter Salpetersäure sich bildet, bei mehreren Darstellungen etwa 10 % des Monoderivates enthielt (wie zwei Analysen und der Schmelzpunkt der Präparate (207°—211°) zeigen), von dem es nicht durch fractionirte Krystallisation aus neutralen Lösungsmitteln, auch nicht durch Auskochen mit Salzsäure, zu trennen war. Concentrirte Salpetersäure erwies sich auch hier als richtiges Lösungsmittel und lieferte die Verbindung rein, so dass sie nach nochmaliger Krystallisation aus Toluol den constanten Schmelzpunkt 216° zeigte (ohne Zersetzung). Die Krystalle repräsentiren hellgelbe Schüppchen, die sowohl in Säuren, als auch in den neutralen Lösungsmitteln etwas löslicher sind als die Trinitroalkylchinolone; so lösen 100 Theile Toluol bei 26° 0,42 Theile p-Dinitroäthylchinolon. In der

Wärme destillirt resp. sublimirt das Dinitroprodukt im Gegensatz zu den Trinitroprodukten zum grössten Theile unzersetzt.

0,2454 Grm. gaben 0,4572 Grm. CO_2 und 0,0776 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_9N_3O_6$:	Gefunden:
C	50,20	50,80 %
H	3,51	3,42 „.

Bei höherer Temperatur tritt explosionsartige Zersetzung ein, welche die Analysen ungenau ausfallen lässt.

ana-Dinitro-n-äthylchinolon.

Nitrirt man die ana-Nitroalkylchinolone mit rauchender Salpetersäure in der Wärme, so bilden sich zuerst die von den Trinitroderivaten durch grössere Löslichkeit und Krystallisationsfähigkeit sich unterscheidenden Dinitroprodukte, von denen ich das Aethylderivat isolirte. Es schiesst aus Alkohol in hübschen, grossen Spiessen aus, und scheidet sich aus den aromatischen Kohlenwasserstoffen, ohne sie aufzunehmen, in derben Krystallen ab. Bei 175°—180° bräunt es sich, bei 192° sintert es und schmilzt bei 197° unter Gasentwicklung und Zersetzung zum Unterschied von seinen soeben beschriebenen para-Isomeren.

0,2193 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3614 Grm. CO_2 und 0,0678 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_7N_3O_6$:	Gefunden:
C	50,20	49,46 %
H	3,42	3,42 „.

Die Dinitroalkylchinolone geben mit concentrirten Alkalilaugen gelbe bis orange Lösungen.

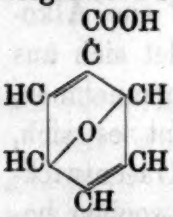
Mit rauchender Salpetersäure längere Zeit in der Wärme behandelt, gehen die Dinitroderivate in die entsprechenden Trinitroderivate über.

St. Petersburg, Januar 1902.

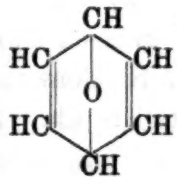
Ueber Isosalicylsäure.

Herr Professor Brunner (in Lausanne) theilt in dem „Journal suisse de Chimie et Pharmacie 1902 Nr. 11“ mit, dass es ihm gelungen sei, eine Isosalicylsäure durch Einwirkung von Königswasser auf alkoholische Salicylsäurelösung zu gewinnen; die näheren Bedingungen ihrer Darstellung sind noch nicht angegeben.

Die Isosalicylsäure krystallisirt in Prismen, die bei 154° schmelzen und schon im Wasserbade sublimiren; sie zeigt dieselbe Reaction mit Eisenchlorid, wie Salicylsäure. Ihre Alkalisalze sind gelb. — Mit Kalkhydrat destillirt, liefert sie, wie Brunner annimmt, ein Isophenol, das, anfangs weiss, sich sehr schnell blau färbt, mit Säuren sofort roth wird, Silbernitrat in der Kälte reducirt. Mit nascirendem Wasserstoff geht Isosalicylsäure sogleich in Salicylsäure über. Zur Erklärung dieser Isomerie giebt Brunner mit Vorbehalt folgende Formeln:



für Isosalicylsäure,



für Isophenol.

Mit Bromwasserstoff-Königswasser (eau régale bromhydrique) liefert alkoholische Salicylsäure eine Dibrom-Isosalicylsäure in citronengelben Prismen, deren Alkalisalze roth gefärbt sind. Durch nascirenden Wasserstoff wird die Säure in gewöhnliche Dibromsalicylsäure umgewandelt. Ester der Dibromisosalicylsäure entstehen aus den entsprechenden Salicylsäure-Estern durch Brom-Königswasser.

Eine gründliche Besprechung und kritische Deutung dieser und anderer, nur kurz im Journ. suisse angedeuteten Beobachtungen kann natürlich erst erfolgen, nachdem die Versuche in ihren Einzelnheiten bekannt geworden sind. E. v. M.

Nachschrift: Herr Prof. Brunner hatte die Freundlichkeit, mir noch Einiges über obige Isomerien brieflich (am 27. März d. J.) mitzutheilen: Auch Alkalien bewirken allmählich den Uebergang der Isosalicyl- bezw. Dibrom-Isosalicylsäure in die bekannten Säuren. Die genannten zwei Iso-Säuren lassen sich in ihre Ester umwandeln, sowohl durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösungen mit HCl, als durch Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl auf ihre Silbersalze. Diese Ester liefern beim Verseifen die gefärbten Salze der entsprechenden Isosäuren. — Von diesen Säuren, sowie ihren Estern sind Molekulargewichts-Bestimmungen ausgeführt worden.

Mittheilung aus W. Staedel's Laboratorium, Technische Hochschule zu Darmstadt.

III. Diphenylmethan- und Benzophenonderivate.

1. Abhandlung.

Karl Schorlemmer: Darstellung des s-o-p-Dinitrodiphenylmethans.

Die Darstellung des s-o-p-Dinitrodiphenylmethans, Schmelzpunkt 118°, ist bereits in einer Abhandlung W. Staedel's[1]) beschrieben worden. Nach R. Geigy und W. Königs[2]) wurde o-Nitrodiphenylmethan dargestellt und dieses dann nitrirt. Die Ausbeuten waren stets recht befriedigend. Durch nicht unwesentliche Aenderung der Arbeitsweise ist es gelungen, nach derselben Methode in erheblich kürzerer Zeit bedeutend reichlichere Ausbeuten zu erzielen. Es dürfte von Interesse sein, dieses Verfahren zu kennen.

o-Nitrobenzylchlorid wird in der 15fachen Menge thiophenfreien Benzols gelöst und diese Lösung langsam auf die gleiche Gewichtsmenge Aluminiumchlorid gegossen, die ebenfalls in der 15fachen Menge Benzol vertheilt ist. Die ganze Masse wird nun 24 Stunden lang bei Zimmertemperatur belassen und zuweilen durchgeschüttelt, hiernach eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade im Sieden erhalten und dann, sofort nach dem Erkalten, in viel kaltes Wasser eingegossen und damit tüchtig geschüttelt. Wird diese Mischung dann ruhig stehen gelassen, so sondert sie sich in eine obere benzolische Lösung des gewünschten Produktes, in eine untere wässrige Lösung des Aluminiumchlorids und in eine zwischen beiden befindliche, oft nur ganz geringe schaumige Schicht. Die benzolische Lösung wird nun abgehoben und die schaumige Schicht wiederholt mit Benzol durchgeschüttelt und dann auf ein mit Benzol befeuchtetes Faltenfilter geworfen. Die hiervon ablaufende

[1]) Ann. Chem. 283, 157.
[2]) Ber. 18, 2402.

benzolische Lösung wird mit der ersten vereinigt. Diese ganze Operation soll möglichst rasch erledigt werden. Sie nimmt bei Anwendung von etwa 250 Grm. o-Nitrobenzylchlorid nicht mehr als eine Stunde Zeit in Anspruch. Die benzolische Lösung wird nun in einem tarirten Kolben rasch, am besten im Vacuumapparat, eingedampft und alles Benzol abdestillirt. Dies dauert etwa $1^1/_2$ Stunde lang. Der Verdampfungsrückstand ist eine dunkelbraune Flüssigkeit, das rohe o-Nitrodiphenylmethan. Sie wird gewogen.

Zum Zweck der weiteren Verarbeitung ist es nun nicht erforderlich, dieses Produkt erst durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf zu reinigen, wie es Geigy und Königs vorschrieben. Man gewinnt dabei doch nur etwa 50 % des Rohproduktes an reinem Produkte.

Das rohe o-Nitrodiphenylmethan wird nun in der doppelten Gewichtsmenge Eisessig gelöst und diese Lösung unter starker Kühlung mit der berechneten Menge (nebst 10 % Ueberschuss) reinster Salpetersäure[1]) vermischt. Dabei soll die Temperatur der Masse nicht über 0° steigen. Auch diese Operation soll so rasch als möglich durchgeführt werden. Insbesondere ist es erforderlich, will man gute Ausbeuten erzielen, das rohe o-Nitrodiphenylmethan sofort zu nitriren. Schon das Stehenlassen desselben über Nacht, selbst in eiskaltem Raume, verursacht eine bedeutende Herabsetzung der Ausbeute.

Das Nitrirungsgemisch lässt man nunmehr in Eiskälte etwa 12—24 Stunden lang stehen. Dabei scheiden sich reichliche Mengen derber, oft recht grosser Krystalle aus. Nach 24 Stunden nimmt deren Menge nicht mehr nennenswerth zu. Man sammelt die Krystalle auf einem Saugtrichter über Glaswolle und giesst die ablaufende Flüssigkeit in dünnem Strahle in Eiswasser. Die Krystalle werden zuerst einmal mit Salpetersäure (1,3 spec. Gew.) gedeckt, dann gut mit Wasser ausgewaschen.

Sie bestehen aus nahezu reinem s-o-p-Dinitrodiphenyl-

[1]) Die reine Salpetersäure von Valentiner und Schwarz hat bei diesen, wie bei vielen anderen Nitrirversuchen, vorzügliche Resultate erzielen lassen.

methan, Schmelzp. 118°; durch Umkrystallisiren aus Benzol wird dieses gereinigt.[1])

Auch die zum Decken der Krystalle dienende Salpetersäure wird in Wasser gegossen. Hieraus, sowie aus der Verdünnungsflüssigkeit der Hauptmasse, scheidet sich ein schwarzbraunes Oel ab, das nach etwa 24 Stunden in eine von Krystallen durchsetzte halbfeste Masse umgewandelt ist. Diese wird wiederholt mit Wasser gewaschen und dann, nachdem alles Wasser sorgfältig entfernt ist, in einem verschliessbaren Gefässe mit wenig Aether übergossen und zeitweilig umgeschüttelt. Nach wenigen Stunden ist die den Krystallen anhängende flüssige Masse in dem Aether gelöst und lässt sich nun auf dem Saugfilter von den Krystallen trennen. Die Krystalle werden noch einmal mit Aether, dann mit Alkohol gedeckt und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt. Es wird so eine weitere Menge reines s-o-p-Dinitrodiphenylmethan gewonnen.

Ueber die Ausbeuten sind folgende Angaben zu machen: 250 Grm. o-Nitrobenzylchlorid geben 306 Grm. rohes o-Nitrodiphenylmethan und diese beim Nitriren 200—205 Grm. reines, bei 118° schmelzendes s-o-p-Dinitrodiphenylmethan, was einer Ausbeute von 53 %—54 % der auf o-Nitrobenzylchlorid berechneten Ausbeute entspricht.

Will man dagegen das rohe o-Nitrodiphenylmethan mit überhitztem Wasserdampf destilliren, was immerhin 7—9 Stunden Zeit in Anspruch nimmt, so sind die Ausbeuten die folgenden:

250 Grm. o-Nitrobenzylchlorid gaben 306 Grm. rohes und 153 Grm. destillirtes o-Nitrodiphenylmethan, woraus im günstigsten Falle 130 Grm. reines Dinitroprodukt gewonnen wurden, was einer Ausbeute von 34,5 % entspricht.[2])

---

[1]) Nach Beobachtungen von O. Benöhr enthalten die aus der Eisessiglösung sich ausscheidenden Krystalle zuweilen kleine Mengen von o-o-p-Dinitrobenzophenon, Schmelzp. 196°, welche beim Auflösen der Krystalle in möglichst wenig Benzol ungelöst bleiben. W. St.

[2]) Dass die Ausbeuten von Dinitroprodukt aus reinem o-Nitrodiphenylmethan im günstigsten Falle nur 70 % der berechneten Menge betragen, hat wohl hauptsächlich darin seinen Grund, dass neben s-o-p-Dinitrodiphenylmethan auch noch das s-o-o-Dinitrodiphenylmethan ent-

A. v. Tatschaloff: Darstellung des o-Nitrobenzophenons.

Das Verfahren zur Darstellung des o-Nitrobenzophenons aus o-Nitrodiphenylmethan ist von R. Geigy und W. Königs beschrieben worden. Die Ausbeute, berechnet auf dies reine o-Nitrodiphenylmethan, betrug etwa 80 %. Nachdem sich nun gezeigt hatte (siehe die vorige Abhandlung von K. Schorlemmer), dass es für die Weiterverarbeitung des o-Nitrodiphenylmethans auf ein Dinitroprodukt nicht erforderlich ist, die mühsame, zeitraubende und mit bedeutendem Verluste verbundene Reinigung des rohen o-Nitrodiphenylmethans durch Destillation mit überhitztem Wasserdampfe vorzunehmen, sollte untersucht werden, ob das rohe o-Nitrodiphenylmethan auch bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig gute Ausbeuten an o-Nitrobenzophenon gäbe.

Zunächst sollte festgestellt werden, ob die Modalitäten bei der Ausführung der Condensation des o-Nitrobenzylchlorids mit Benzol hier die gleichen sein müssten, wie wenn es sich um die Nitrirung des rohen o-Nitrodiphenylmethans handelt.

Es wurden daher zuerst eine Anzahl von Versuchen mit o-Nitrobenzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid ausgeführt, in denen sowohl das Verhältniss der einzelnen Agentien zu einander, als namentlich die Zeitdauer der Reaction variirt wurde, und durch die ermittelt werden sollte, ob überhaupt Erhitzen der Masse für die Durchführung der Condensation erforderlich sei. Es stellte sich schliesslich heraus, dass auf 1 Theil o-Nitrobenzylchlorid, 25 Theile Benzol und 1 Theil Aluminiumchlorid zu nehmen sind, dass die Masse 24 Stunden lang unter zeitweiligem Umschütteln bei Zimmertemperatur

---

steht, welches sich in ätherischen Waschflüssigkeiten gelöst befindet. Dieselben hinterlassen beim Verdunsten eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit. Schüttelt man diese unter Luftabschluss mit verdünnter Natronlauge, so wird ein Theil gelöst. Die alkalische, dunkelroth gefärbte Lösung, von dem ungelöst Bleibenden getrennt, scheidet auf Zusatz von Säure eine rothe Flüssigkeit aus, die beim Abkühlen halbfest wird. Hieraus konnten kleine Mengen von s-o-o-Dinitrodiphenylmethan abgeschieden werden. Ueber dieses siehe die folgende Abhandlung von K. Schnitzspahn. W. St.

stehen und dann $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt werden soll, dass dann sofort die Weiterverarbeitung einzutreten habe, und dass womöglich zwischen Beginn der Erwärmung der Masse und Beginn der Oxydation des rohen o-Nitrodiphenylmethans nicht mehr als 3—4 Stunden liegen sollen.

Zur Oxydation wird 1 Theil des rohen o-Nitrodiphenylmethans in ungefähr 2 Theilen Eisessig gelöst und dann innerhalb 5—6 Stunden 2 Theile Chromsäure, in Essigsäure gelöst, in die stets siedende Flüssigkeit eingegossen. Hierauf wird die Masse erkalten gelassen und dann in viel kaltes Wasser eingegossen. Es scheidet sich eine feste Masse aus, welche mit Wasser gewaschen, mit dünner Sodalösung durchgeknetet und dann getrocknet wird. Dieses Rohprodukt wird aus Weingeist umkrystallisirt und lieferte reines o-Nitrobenzophenon. Die alkoholischen Mutterlaugen wurden durch Abdampfen vom Alkohol befreit und hinterliessen eine ölige Masse. Da dieses Oel wesentlich aus unverändertem o-Nitrodiphenylmethan besteht, wird es noch einmal, wie oben, mit Chromsäure oxydirt.

Die Ausbeute dieses Verfahrens mögen aus den Ergebnissen eines in etwas grösserem Maassstabe ausgeführten Versuches beurtheilt werden.

440 Grm. o-Nitrobenzylchlorid, 440 Grm. Aluminiumchlorid, 10 Kgrm. Benzol gaben 621 Grm. rohes o-Nitrodiphenylmethan; diese lieferten bei der Oxydation 467 Grm. rohes o-Nitrobenzophenon, aus dem an reinem Produkt als erste Krystallisation 261 Grm. reines, bei 105° schmelzendes, und als zweite Krystallisation 44 Grm. fast vollkommen reines o-Nitrobenzophenon und 60 Grm. Oel erhalten wurden. Letzteres lieferte bei nochmaliger Oxydation noch weitere 40 Grm. reines Produkt. Die Gesammtausbeute betrug demnach 345 Grm. reines o-Nitrobenzophenon; das entspricht 62 % der auf das angewandte o-Nitrobenzylchlorid berechneten Menge.

Würde man die oben erwähnten 621 Grm. rohes Nitrodiphenylmethan mit überhitztem Wasserdampf destillirt haben, so hätte man, nach vielfältigen Erfahrungen, etwa 310 Grm. reines Nitrodiphenylmethan erhalten und aus diesem 80 % der theoretischen Ausbeute an o-Nitrobenzophenon, also im Ganzen

264 Grm.; das entspricht, auf o-Nitrobenzylchlorid berechnet, 45 % der theoretischen Menge.

Es bedeutet demnach die unmittelbare Verwendung des rohen o-Nitrodiphenylmethans zur Oxydation eine Steigerung der Ausbeute an o-Nitrobenzophenon um 40 %. Zugleich stellt dieses eine bedeutende Abkürzung und Vereinfachung des Verfahrens dar.

Otto Benöhr: s-o-p-Diamidobenzophenon.

Das s-o-p-Diamidobenzophenon ist schon früher von W. Staedel[1]) kurz beschrieben worden. Eine eingehendere Untersuchung stand noch aus. Zur Darstellung der Verbindung wurde zunächst s-o-p-Dinitrodiphenylmethan nach dem von Schorlemmer ermittelten Verfahren dargestellt, dieses dann, wie früher beschrieben, oxydirt und das so erhaltene s-o-p-Dinitrobenzophenon, Schmelzp. 196°—197°, nun nach einem der Reductionsmethode von A. Claus und L. Schnell[2]) nachgebildeten Verfahren reducirt. Die Dinitroverbindung wurde zum Zwecke feinster Vertheilung in Eisessig gelöst und die noch heisse Lösung in kaltes Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und getrocknet. Ein Theil dieses Niederschlages wurde mit 3 Theilen Eisenpulver (Ferr. lim.) innig gemischt und dann wurden in kleinen Portionen $1^1/_2$ Theile Eisessig zugegeben. Das Eintreten der Reaction zeigte sich bei dem ersten Antheile Eisessig durch eine heftige Erwärmung an, in Folge deren die Masse stets wieder trocken wurde, zuletzt musste dagegen etwas erwärmt werden, um die Reaction zu beendigen. Das trockne pulverförmige Produkt wurde nun mit 4 Theilen trockner Soda innig vermischt und dann mit Wasser angefeuchtet und schliesslich mit Weingeist extrahirt. Die weingeistige Lösung lieferte nach dem Eindunsten beim Vermischen mit Wasser die nahezu reine Diamidoverhindung. Durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Weingeist wurde diese gereinigt.

Ueber die Ausbeute sind folgende Angaben zu machen:

---

[1]) Ann. Chem. **283**, 171 (1894).
[2]) Dies. Journ. [2] **53**, 103 (1896).

I. 95 Grm. Dinitrodiphenylmethan lieferten 96 Grm. Dinitrobenzophenon (96 % der berechneten Menge), und hieraus wurden 68 Grm. Diamidobenzophenon (91 % der auf Dinitrobenzophenon und 87 % der auf Dinitrodiphenylmethan berechneten Menge).

II. 109 Grm. Dinitrodiphenylmethan gaben 98 Grm. Dinitrobenzophenon (85 %—86 % der berechneten Menge), wovon 18 Grm. 12 Grm. Diamidobenzophenon (86 % bezw. 73 % der berechneten Menge) lieferten.

Als bei einem dritten Versuche 80 Grm. Dinitrobenzophenon nur durch Verreiben zerkleinert worden waren, erhielt man nur 17,5 Grm. Base und ausserdem noch 12 Grm. eines schwer löslichen, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 192°—194° schmelzenden Körpers. Daraus ergiebt sich, dass die äusserst feine Vertheilung des Dinitrokörpers für eine gute Ausbeute an Base unerlässliche Bedingung ist.

Zieht man in Betracht, dass nach dem Verfahren von Schorlemmer (s. vorige Abhandl.) aus o-Nitrobenzylchlorid 53 %—54 % der theoretischen Ausbeute an s-o-p-Dinitrodiphenylmethan gewonnen werden, so stellt sich als bis jetzt günstigste Ausbeute an s-o-p-Diamidobenzophenon auf, o-Nitrobenzylchlorid berechnet, eine Menge von 48 % dar, ein Resultat, das im Hinblick auf die zahlreichen Operationen, welche durchgeführt werden müssen, um vom o-Nitrobenzylchlorid zum s-o-p-Diamidobenzophenon zu gelangen, als recht günstig bezeichnet werden darf.

Verglichen mit den früher erzielten Ausbeuten, welche (aus Dinitrobenzophenon) nur 76 % bezw. 80 % betrugen, stellte das neue Ergebniss eine nicht unwesentliche Verbesserung dar.

Das so dargestellte s-o-p-Diamidobenzophenon bildete schöne, strohgelbe Nadeln und schmolz bei 128° bis 129°.

Zahlreiche Versuche zur Darstellung eines Oxims oder eines Hydrazons führten zu keinem Erfolg, obgleich einerseits Hydroxylamin, andererseits Phenylhydrazin in mannigfach variirter Weise zur Anwendung gelangten. Stets konnte aus den angewandten Mischungen das ursprünglich angewandte

Diamidobenzophenon nahezu vollständig wieder gewonnen werden.

Das Diacetdiamidobenzophenon wurde sowohl durch Einwirkung von Acetanhydrid, als auch von Thiacetsäure auf die Base gewonnen.

1 Grm. Base wurde mit 1,5 Grm. Acetanhydrid übergossen, unter Erwärmen löste sich die Base auf; dieser Lösung wurden drei Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt, und dann wurde sie kurze Zeit gelinde erwärmt, nachher in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein krystallinischer Körper abschied, der sich beim Erwärmen wieder löste, um sich beim Erkalten in schönen, etwas gelblichen Krystallen wieder auszuscheiden. Umkrystallisiren aus Alkohol ergab ihn ganz rein. Nachdem er bei 100° getrocknet war, schmolz er bei 170°. Nach der Analyse ist er die Diacetverbindung. Erhalten wurde 1 Grm.

Leichter noch gelingt die Acetylirung durch gelindes Erwärmen der Base (1 Theil) mit Thiacetsäure (4 Theile) nach Pawleski.[1]) Die Base wird mit Thiacetsäure übergossen, beim gelinden Erwärmen entwickelt sich Schwefelwasserstoff; ist diese Entwicklung beendet, so giesst man in Wasser, wobei sich ein Oel abscheidet, das beim schwachen Erwärmen im Wasser sich theilweise löst, theilweise sich in Krystalle verwandelt. Einmaliges Umkrystallisiren dieser liefert die reine Diacetverbindung, Schmelzp. 170°.

Analysen:

I. 0,3380 Grm. Subst. gaben 0,8514 Grm. CO_2 u. 0,1815 Grm. H_2O.
II. 0,2461 Grm. Subst. gaben 0,6174 Grm. CO_2 u. 0,1295 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	68,91	68,69	68,43 %
H	5,40	5,97	5,85 „ .

Zum Zweck des Versuches der Methylirung der Base wurde das Bromhydrat hergestellt. 50 Grm. Base wurden mit 8,5 Grm. Bromwasserstofflösung (48 %) übergossen und die Masse auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Die gelbe Base

[1]) Ber. 31, 661.

verwandelte sich rasch in das farblose Bromhydrat, das zum grössten Theil als krystallinische Masse ungelöst blieb; aus der Lösung schieden sich dagegen schöne, tafelförmige Krystalle derselben Verbindung ab. Alles zusammen wurde auf einem Saugfilter gesammelt und dann lufttrocken gemacht. Die Masse wog 73 Grm. Zur Analyse wurde ein Theil im Exsiccator getrocknet, dann in Wasser gelöst und HBr durch $AgNO_3$ gefällt. Der Bromwasserstoffgehalt wurde zu 26,18 % gefunden, während die Formel des Neutralsalzes 43,31 % verlangt. Das Salz hatte sich offenbar beim Trocknen unter Abgabe von HBr zersetzt.

Nun wurde eine Wasserbestimmung mit der Brombestimmung verbunden wie folgt:

1. 0,4965 Grm. Salz wurden in einem trocknen Luftstrom auf 100° erhitzt und die entweichenden Dämpfe durch ein mit P_2O_5 beschicktes U-Rohr geleitet. Das Gewicht dieses Rohres nahm um 0,0440 Grm. zu. Dies das Gewicht des Wassers im Salz.

2. 0,6145 Grm. Salz (enthaltend nach 1. 0,0545 Grm. H_2O), gleich 0,5600 Grm. trocknem, Salz gaben 0,5660 Grm. AgBr, entsprechend 43,54 % HBr im Salz.

3. 0,7515 Grm. Salz (enthaltend nach 1. 0,0666 Grm. H_2O), gleich 0,6848 Grm. trocknem, Salz gaben 0,6963 Grm. AgBr, entsprechend 43,75 Grm. HBr im Salz.

Das Bromhydrat hat demnach die Formel:

$$C_{13}H_{12}N_2O,\ 2HBr.$$

Die Versuche zur Methylirung der Base durch Erhitzen dieses Bromhydrates mit Methylalkohol hatten noch keinen Erfolg.

Victor Wagner: s-o-p-Dioxydiphenylmethan.

s-o-p-Diamidodiphenylmethan[1]) diente als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Dioxydiphenylmethans. Die Base wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung gleichzeitig mit einer Lösung der erforderlichen Menge Na-

[1]) Ann. Chem. 283, 162. Durch Reduction des s-o-p-Dinitrodiphenylmethans mit Eisen und Essigsäure dargestellt. Ausbeute ziemlich gut. 100 Grm. Dinitrokörper gaben 45 Grm. Diamidoverbindung, entsprechend 59 % der berechneten.

triumnitrit in der Weise in siedende, verdünnte Schwefelsäure, welche durch Einleiten eines starken Stromes von Wasserdampf in kräftiger Bewegung gehalten war, eingetropft, dass stets relativ etwas mehr Base vorhanden war als Nitrit. Nachdem die Stickstoffentwicklung aufgehört, wurde die heisse Flüssigkeit, in der kleine Mengen braunschwarzer, amorpher Substanz herumschwammen, filtrirt und dann, nach dem Erkalten, mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten die gewünschte Substanz als ein bräunliches, bald krystallinisch erstarrendes Oel. Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist lieferte die reine Substanz. Die Ausbeute ist gut und beträgt ungefähr 60 % der berechneten Menge.

Das s-o-p-Dioxydiphenylmethan, $CH_2(C_6H_4OH)_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadeln, aus stärkerem in schönen, meist etwas strohgelben, rhombischen Säulen. Es schmilzt bei 117°—118°. In Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Dibenzoylverbindung, $CH_2(C_6H_4OCOC_6H_5)_2$, nach Schotten-Baumann's Methode dargestellt, bildet, aus Alkohol krystallisirt, seideglänzende Blättchen, Schmelzp. 108°.

Diacetverbindung, $CH_2(C_6H_4OCOCH_3)_2$. Durch Erhitzen des Dioxydiphenylmethans mit Acetanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt, krystallisirt aus Essigsäure in feinen, glänzenden Nädelchen. Schmelzp. 70°.

Diäthyläther, $CH_2(C_6H_4OC_2H_5)_2$, aus dem Phenol, NaOH und Aethyljodid erhalten, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in weissen Nädelchen. Schmelzp. 60°.

Dimethyläther, $CH_2(C_6H_4OCH_3)_2$, analog dem vorigen erhalten, bildet aus verdünntem Holzgeist farblose Krystalle; Schmelzp. 26°.

Analysen:

Dioxydiphenylmethan	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	78,00	77	77	77 %
H	6,00	6,1	6,1	6,1 „

		Berechnet für	Gefunden:	
Dibenzoylverbindung		$C_{27}H_{20}O_4$:	I.	II.
	C	79,41	79,46	79,68 %
	H	4,90	5,06	5,01 „
Diacetverbindung		$C_{17}H_{16}O_4$:		
	C	71,83	71,85	71,99 „
	H	5,60	5,37	5,39 „
Diäthyläther		$C_{17}H_{20}O_2$:		
	C	79,68	79,41	79,90 „
	H	7,81	7,99	7,68 „
Dimethyläther		$C_{15}H_{16}O_2$:		
	C	78,94	79,20	—
	H	7,02	7,20	—.

IV. Diphenylmethan- und Benzophenonderivate.

2. Abhandlung.

Karl Schnitzspahn: Ueber s-Di-o-dinitrodiphenylmethan.

Von den sechs theoretisch möglichen isomeren symmetrischen Dinitrodiphenylmethanen sind bereits vier bekannt.[1]) Es fehlten bislang die o-o- und die o-m-Verbindung. Erstere zu gewinnen und zu untersuchen war der Zweck der Arbeit, über die im Folgenden berichtet werden soll.

Der Weg, auf welchem man das Ziel zu erreichen erwarten konnte, ist bereits kurz angedeutet worden. Die bezüglichen Versuche von G. Muth[2]) geben jedoch nicht das gewünschte Resultat. Trotzdem wurde der Weg noch einmal gegangen und dies führte denn auch zum Ziel. Das so gewonnene Di-o-dinitrodiphenylmethan erwies sich als ein in mancher Beziehung hochinteressanter Körper.

Als Ausgangsmaterial diente das Di-p-diamidodiphenylmethan, Schmelzp. 87°, welches technisch nach dem Verfahren

[1]) Staedel, Ann. Chem. **283**, 149.
[2]) A. a. O. **283**, 163.

des D.R.P. 53937 dargestellt worden war. Da das technische Präparat, wie es zur Verfügung stand, nicht chemisch rein war, so waren zunächst Versuche auszuführen zur

Reinigung des technischen Diamidodiphenylmethans.

Nach Angabe der Patentschrift wird das Rohprodukt der Einwirkung von Anilin auf Anhydroformaldehydanilin, nach Entfernung des überschüssigen Anilins aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Wasserdampf, durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. So wie der Körper zur Verfügung stand, stellte er eine braune, krümliche Masse dar. Er sinterte bei 65°—66° und war bei 71° geschmolzen, während die reine Base bei 87° schmilzt. Er konnte nicht direct aus Benzol umkrystallisirt, sondern musste vorerst einer Reinigung unterzogen werden.

Hierfür gab es zwei Verfahren: 1. Darstellung des reinen Sulfats der Base und 2. fractionirte Fällung der Base aus der Lösung ihres salzsauren Salzes.

Das Sulfat des Di-p-diamidodiphenylmethans ist in Wasser nicht leicht, in Alkohol aber sehr schwer löslich. Ein Versuch, der sich auf diese Eigenschaft gründete, sei im Folgenden beschrieben: 5 Grm. Base wurden in 3 Grm. conc. Schwefelsäure und 9 Grm. Wasser heiss gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich reichliche Sulfatmengen als grünlichweisse Krystallmasse aus, während die Mutterlauge auf Zusatz von Alkohol noch eine weitere Ausscheidung lieferte. Die wässerige Lösung dieses Sulfates wurde zunächst mit wenig Ammoniak versetzt, wobei sich eine kleine Menge brauner Flocken ausschieden, hierauf filtrirt und mit Ammoniak übersättigt. Die Base fiel nun in Form weisser Flocken aus, die sich beim Trocknen ein wenig bräunten. Ihr Gewicht betrug 4 Grm., also 80% der ursprünglich angewandten Substanz.

Ergiebiger und bequemer war die Reinigung der rohen Base durch fractionirte Fällung der Lösung ihres Chlorhydrates. Dabei wurde wie folgt verfahren: 100 Grm. technisches Produkt wurden in 150 Grm. 25 procent. Salzsäure, die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt war, gelöst. Die heisse, dunkelbraune Lösung wurde nun mit Ammoniak versetzt und eben bis zur Trübung angefüllt; nach dem Erkalten hatten

sich schwarze, klebrige, an der Gefässwand haftende Massen abgesetzt, von denen die noch immer braune Flüssigkeit abgegossen werden konnte. Diese wurde nun wieder erhitzt und dann wieder mit wenig Ammoniak, bis zur Trübung, versetzt; wieder schieden sich am Glase festhaftende Verunreinigungen aus. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit hellgelb geworden. Nun wurde in vier Fractionen die gesammte Base ausgefällt. Die einzelnen Fällungen zeigten folgende Beschaffenheit:

1. hellbraun
2. gelb
3. hellgelb

} halb geschmolzen,

4. weiss, fest, sich bräunend.

Diese vier Fractionen wurden gut ausgewaschen und dann bei 120° getrocknet. Im Eisschrank erstarrten sie alle krystallinisch. Ihr Gesammtgewicht betrug 93 Grm.

Ein ähnliches Reinigungsverfahren ist bereits von Eberhardt und Welter[1]) und von I. Gram[2]) in Anwendung gebracht worden.[3])

Nitrirung des Di-p-diamidodiphenylmethans.

Es findet sich über diesen Gegenstand bereits eine vorläufige Mittheilung von I. Gram.[4]) Der Verfasser nitrirt die Base „in viel concentrirter Schwefelsäure gelöst mit zwei

---

[1]) Ber. 27, 1804. [2]) Das. 25, 302.

[3]) Nach Beobachtungen von A. Tritt im hiesigen Laboratorium lässt sich dieses gereinigte Produkt unter einem Druck von 24 Mm. bis auf einen kleinen Rest destilliren. Das Destillat stellt eine gelblichweisse, krystallinische Masse dar, die auch nach längerer Zeit sich nicht mehr dunkler färbt. Die ganz chemisch reine Base erhält man hieraus mit Hülfe einer Benzylidenverbindung, die sich beim Erhitzen der Base mit Benzaldehyd (Mol.-Verhältniss 1 : 2) auf 120° und Umkrystallisiren der erkalteten und erstarrten Massen aus Weingeist, in Form schöner, seideglänzender Blättchen, vom Schmelzp. 130°, leicht darstellen lässt. Diese Benzylidenverbindung spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren glatt in Benzaldehyd und die nun ganz reine Base, welche nach dem Abblasen des Benzaldehyds aus der sauren Lösung durch Ammoniak in schneeweissen, glänzenden Krystallen gefällt werden kann. W. St.

[4]) A. a. O.

Molekülen Salpeter", den Schmelzpunkt des erhaltenen Dinitroproduktes giebt er zu 202° an. Er hat ein weisses salzsaures Salz davon erhalten, das durch Erwärmen auf 100° und durch viel Wasser theilweise zerlegt wird. Aus dem Verhalten des Reduktionsproduktes desselben, bei der Diazotirung braune Farbstoffe zu liefern, sowie aus dem Nichteintreten einer Reaction mit o-Diketonen schliesst der Verfasser, dass die NO_2-gruppen in Metastellung zu den NH_2-gruppen und somit in Orthostellung zur CH_2-gruppe sich befinden, dass der Verbindung also die Formel

$$\overset{1}{C}H_2(C_6H_4\overset{4}{N}H_2\overset{2}{N}O_2)_2$$

zukäme.

Zum Zweck, ein ergiebiges Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung zu ermitteln, wurden zahlreiche Versuche angestellt. Zur Nitrirung des Diamidodiphenylmethans wurde dieses bald in mehr, bald in weniger Schwefelsäure gelöst; es wurde sowohl Salpeter wie auch Salpetersäure verschiedener Concentration angewendet; bald wurde bei niederer, bald bei etwas erhöhter Temperatur gearbeitet. Im Folgenden sei das Verfahren beschrieben, das sich als das beste erwies.

50 Grm. Diamidodiphenylmethan werden in 1000 Grm. concentrirter Schwefelsäure gelöst[1]), zu der in der Kältemischung abgekühlten Lösung werden unter starkem Umrühren 32 Grm. reinste Salpetersäure, spec. Gew. 1,53[2]), mit 100 Grm. concentrirter Schwefelsäure vermischt, so rasch zugegeben, dass die Temperatur der Masse + 5° nicht überschreitet, dann wird die ganze Mischung noch $^1/_2$ Stunde lang in Eis stehen gelassen und hierauf in dünnem Strahle auf etwa 2 Kilogrm. zerstossenes Eis gegossen. Hierbei scheiden sich dunkelbraune Flocken aus, von denen nach mindestens 12 stündigem Stehen abfiltrirt wird. Die saure Flüssigkeit wird mit Soda neutralisirt. Der sich dabei ausscheidende, goldgelbe Flocken bildende Niederschlag wird auf einer Centrifuge gesammelt und ausgewaschen. Dieses Rohprodukt wiegt nach dem Trocknen etwa 57 Grm., entsprechend 80% der auf die ursprünglich

[1]) Zur Auflösung ist es erforderlich, die Masse gelinde zu erwärmen. Die Lösung ist braun gefärbt.

[2]) Säure von Valentiner & Schwarz.

angewendete Base berechneten Menge an Dinitroprodukt. Es ist jedoch besser, dieses Rohprodukt nicht zu trocknen, sondern noch feucht weiter zu verarbeiten[1]), da es beim Trocknen theilweise verharzt. Dasselbe wird mit concentrirter Salzsäure verrieben, deren Menge das $1^1/_2$ fache derjenigen beträgt, die man zur Salzbildung des ursprünglich angewendeten Diamidodiphenylmethans gebraucht haben würde; darauf wird soviel siedendes Wasser zugegeben, dass alles gelöst wird. Die Lösung ist dunkelbraun gefärbt. Durch Kochen mit Thierkohle kann sie fast entfärbt werden, doch beeinträchtigt dies die Ausbeute an Endprodukt. Die Lösung wird heiss filtrirt; sie scheidet beim Erkalten so bedeutende Mengen des salzsauren Salzes in grauweissen Krystallen ab, dass sie zu einem festen Magma erstarrt. Krystalle und Mutterlauge werden getrennt und letztere auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis sich wieder eine Krystallhaut zeigt. Die gesammten Krystalle werden auf einer Nutsche abgesaugt und wiederholt mit wenig verdünnter Salzsäure gedeckt. Die Mutterlaugen geben noch kleine Mengen von Krystallen, die aber am besten bei der weiteren Verarbeitung nicht mit verwendet werden, da sie offenbar wesentlich etwas anderes sind, als die vorigen.[2])

Die erste Krystallisation betrug bei einem Versuch 62 Grm., die zweite 7 Grm., die dritte 1,7 Grm. und die vierte 0,5 Grm. Die beiden ersten Krystallisationen werden nun mit Ammoniak übergossen und einige Zeit damit digerirt. Jetzt scheidet sich die Base des Salzes in gelben Flocken ab, die nach gehörigem Auswaschen mit Wasser getrocknet werden können, ohne dass Verharzung eintritt. Dieses Produkt wird nun zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Beim Kochen mit absolutem Alkohol bleibt ein gelber, körniger, in Alkohol sehr schwer löslicher Rückstand, die heiss filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten mehr oder wenig hellorange gefärbte Blättchen

---

[1]) Versuche, dieses Rohprodukt durch Auflösen in Alkohol oder ähnlichen Lösungsmitteln zu reinigen, ergaben kein günstiges Resultat. In Alkohol löst es sich bis auf etwa 1 % Rückstand nicht schwer auf. Aber aus der Lösung sind Krystalle nur schwierig zu erhalten.

[2]) Beim Auswaschen selbst mit verdünnter Salzsäure werden sie gelb gefärbt, was auf eine Zersetzung des Salzes in freie Base und Säure hinweist.

ab. Bei einem Versuche, bei dem sämmtliche vier oben erwähnten Krystallisationen des salzsauren Salzes, zusammen 71,2 Grm., so verarbeitet worden waren, erhielt man in vier Krystallisationen aus Alkohol 23,4 Grm., 14,7 Grm., 3,4 Grm. und 0,3 Grm., zusammen 41,8 Grm. jener glänzenden Blättchen. Dieselben sind die gesuchte Dinitroverbindung.

Da aus 50 Grm. Diamidodiphenylmethan 41,8 Grm. dieser Dinitroverbindung erhalten wurden, so betrug die Ausbeute 58,3 % der berechneten.

Dinitro-di-p-diamidodiphenylmethan

ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Essigester, sehr schwer in Benzol, Ligroin und Aether. Es krystallisirt in hellorange gefärbten Blättchen von prächtigem Goldglanz, Schmelzp. 205°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_4$:	Gefunden:
C	54,17	54,05 %
H	4,17	4,69 „
N	19,45	19,79 „.

Die Substanz ist basisch und bildet sowohl mit Salzsäure als auch mit Schwefelsäure krystallisirende Salze, die beim Uebergiessen mit Wasser eine theilweise Zersetzung erleiden, wobei eine kleine Menge freier Base ungelöst bleibt, während die Hauptmenge zu einer gelben Flüssigkeit gelöst wird. In verdünnten Säuren sind sie vollkommen löslich.

Das Sulfat bildet weisse Nadeln, die in Alkohol und in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser leicht löslich sind und daraus sich wieder ausscheiden lassen.

Das Chlorhydrat bildet ganz farblose Krystalle, die aber schon beim Liegen an der Luft gelblich werden. Leichter erhält man sie in blassgelben Nadeln mit Krystallwasser, entsprechend der Formel

$$CH_2[C_6H_3NO_2NH_2NCl]_2 + 2^1/_2H_2O.$$

Die farblosen Krystalle scheinen wasserfrei zu sein. Eine Bestätigung dieser Vermuthung durch die Analyse konnte wegen der Unbeständigkeit der weissen Krystalle noch nicht stattfinden. Man erhält diese farblosen Krystalle aus stark

salzsaurer Lösung, am besten auf Zusatz concentrirter Salzsäure zu einer concentrirten Lösung der Base in Salzsäure.

Die obige Formel des in gelben Nadeln krystallisirenden Salzes stützt sich auf folgende Analyse: Eine abgewogene Menge des lufttrocknen Salzes wurde mit concentrirten Ammoniak in der Wärme digerirt, nach dem Erkalten die in orangegelben Flocken ausgeschiedene, in kaltem Wasser unlösliche Base auf einem bei 100° getrockneten und gewogenem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt; das ausgeschiedene Chlorsilber wurde gewogen.

I. 0,6925 Grm. Substanz gaben 0,4960 Grm. Base u. 0,4842 Grm. AgCl, entsprechend 0,1231 Grm. HCl.

II. 0,4337 Grm. Substanz gaben 0,3103 Grm. Base u. 0,3040 Grm. AgCl, entsprechend 0,0774 Grm. HCl.

Also wurden gefunden:

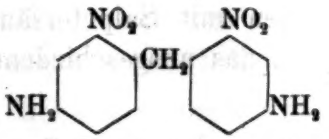
	I.	II.	Mittel
Base	71,62	71,55	71,58 %
HCl	17,78	17,84	17,81 „
H_2O [Differenz]	10,60	10,61	10,61 „
	100,00	100,00	100,00.

Es besteht also das Verhältniss:

Base: HCl: H_2O gleich 1:1,96:2,37, was der obigen Formel entspricht.

Die Constitution der Base ergiebt sich aus allgemeinen Erwägungen. Die Verbindung ist symmetrisch gebaut und enthält die NO_2-Gruppe zu den NH_2-Gruppen in Metastellung. Die Nitrirung in Gegenwart einer grösseren Menge concentrirter Schwefelsäure hat nach zahlreichen Analogien diese Orientirung zur Folge. Dass gleichzeitig neben diesem Hauptprodukt der Nitrirung noch isomere Dinitroverbindungen, insbesondere eine solche, in der die NO_2-Gruppen zu den NH_2-Gruppen in Orthostellung stehen, gebildet werden, ist sehr wahrscheinlich, und dafür spricht auch die Beobachtung, dass neben dem relativ stark basischen Hauptprodukt noch eine viel schwächere basische Substanz, deren Chlorhydrat selbst durch verdünnte Salzsäure schon zersetzt wurde, entstanden war.

Ausschlaggebend für die Constitution ist jedoch die Thatsache, dass die fragliche Base durch Entamidirung in s-Di-o-dinitrodiphenylmethan übergeführt werden kann, dessen Structur weiter durch Ueberführung in s-Di-o-dinitrobenzophenon, Schmelzp. 188°, bewiesen wird, für welches sich die Stellung der NO_2-Gruppen aus den Untersuchungen W. Staedel's[1]) ergiebt. Es kann somit für das Dinitrodiamidodiphenylmethan, Schmelzp. 205°, die folgende Structurformel als bewiesen gelten.



Entamidirung des Dinitrodiamidodiphenylmethans.

Diese Entamidirung (Ersatz von NH_2 durch H) wird durch Diazotirung und Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol bewirkt. Nach zahlreichen Versuchen ist es unerlässlich, nur ganz chemisch reines Ausgangsmaterial (Schmelzp. 205°) zu verwenden und dieses durch einen Ueberschuss von in Alkohol gelöster Salzsäure in das Chlorhydrat überzuführen, wobei man Sorge tragen muss, dass das ungelöst bleibende Salz möglichst fein vertheilt sei und keine Klümpchen bilde.

In diese Flüssigkeit, welche durch Einstellen in Eiswasser auf 0° abgekühlt ist, leitet man nun langsam den Dampf von Aethylnitrit ein, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur anfangs gar nicht und erst allmählich auf 3°—5° steige. Häufiges Umschütteln ist hierfür erforderlich. Die Flüssigkeit, die anfangs farblos war, wird dabei zunächst blassröthlich und nach und nach tief roth. Am Rande zeigt sie sich tief blauroth gefärbt. Die Menge des ungelösten Salzes nimmt langsam ab, verschwindet aber nie ganz vollständig, selbst wenn man auch einen grossen Ueberschuss von Aethylnitrit anwendet. Nachdem die erforderliche Menge Aethylnitrit eingeleitet und eine weitere Abnahme des Ungelösten nicht mehr zu bemerken ist, lässt man sich die Masse auf 100° (nicht höher) erwärmen und bei dieser Temperatur so lange stehen, bis keine

[1]) Ann. Chem. 283, 149.

Abnahme des Ungelösten mehr zu beobachten ist. Als das beste Mengenverhältniss der Agentien wurde durch vielfache Versuche ermittelt: 10 Grm. Dinitroamidoverbindung, 13,5 Grm. Aethylnitrit und 23 Grm. Chlorwasserstoff, welche letztere bei 0° in 56 Grm. Alkohol gelöst waren.

Die klare Lösung wird nun in ein geräumiges, in siedendem Wasser stehendes Becherglas langsam eingegossen (das Ungelöste lässt man zurück). Unter starkem Schäumen entweichen Stickstoff, Chlorwasserstoff, Aldehyd- und Alkoholdampf. Nach beendeter Reaction lässt man erkalten und tropft dann sehr langsam die Flüssigkeit in etwa die 12—15fache Menge kalten, lebhaft bewegten Wassers ein. Dabei scheiden sich gelbe Flocken aus, die auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Beim Trocknen werden sie dann zuweilen etwas klebrig. Aus der abfiltrirten, hellgrünlich gefärbten Flüssigkeit scheiden sich beim längeren Stehen noch geringe Mengen feiner, farbloser Nadeln ab.

Die gelben Flocken sind das rohe Dinitrodiphenylmethan. Auf die Natur der weissen Nadeln wird später zurückzukommen sein.

Das Rohprodukt musste nun noch einer Reinigung unterworfen werden, ehe die Herstellung der Verbindung in Krystallen möglich war. Zu dem Zwecke wurde das Rohprodukt in überschüssigem Alkohol gelöst und die Lösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht, nachher noch warm (ca. 30°) tropfenweise mit Wasser versetzt, bis leichte Trübung eintrat, und dann längere Zeit (mindestens 12 Stunden lang) unter zeitweiligem Umschütteln stehen gelassen. Es setzten sich geringe Mengen schwerer klebriger Substanz, an der Gefässwand festhaftend, ab. Erneuter Zusatz von einigen Tropfen und Wiederholen der ganzen Manipulation liess noch mehr solche Unreinigkeiten zur Abscheidung kommen. Als dann schliesslich die nun lichtgelb gewordene Flüssigkeit von den Unreinigkeiten abgegossen und mit etwas Wasser versetzt worden war, schieden sich Krystalle aus, die aber immer noch mit flüssiger Substanz vermischt waren. Für die meisten Zwecke, z. B. Reduktion und Oxydation, ist diese Substanz als reines Dinitrodiphenylmethan zu verwenden. Zur Erzielung reiner Krystalle war es besser, die lichtgelbe Lösung zum Sieden zu erhitzen und heiss

in eine grössere Menge siedenden Wassers einzugiessen. Dabei entstand eine milchig trübe Flüssigkeit, aus der sich nach 24 Stunden reichliche Mengen hellgelber Blättchen ausschieden. Diese wurden gesammelt und die noch immer milchige Flüssigkeit mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt, worauf sie fast augenblicklich klar wurde, während sich rein weisse Flocken absetzten. Die hellgelben Blättchen waren das reine, krystallisirte Dinitrodiphenylmethan.

Die Ausbeuten dieses immerhin umständlichen Verfahren waren verhältnissmässig gute. Als Durchschnitt zahlreicher Versuche ergaben 10 Grm. Dinitrodiamidodiphenylmethan 8,8 Grm. rohes Dinitrodiphenylmethan, woraus dann 5 Grm. reines nicht völlig krystallisirtes Produkt (55,5 % der berechneten Menge) und 3 Grm. krystallisirtes Produkt (33,3 %) erhalten wurden.

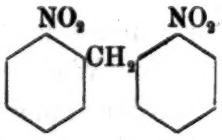
Eigenschaften des Di-o-dinitrodiphenylmethans.

Diese Verbindung krystallisirt in schwach gelblichen Blättchen, die bei 159° schmelzen. Auf dem Platinblech erhitzt verpufft sie nicht, sondern brennt ruhig ab. In Alkohol, Aether, Eisessig und Essigester ist sie sehr leicht, in Benzol schwer löslich, in Ligroin unlöslich. Benzol oder Ligroin fällen sie aus ätherischer Lösung aus. In heissem Wasser ist sie etwas löslich und kann auch aus Wasser krystallisirt erhalten werden. Die heisse wässrige Lösung wird beim Erkalten milchig trübe und erst nach mehreren Tagen, während man etwas concentrirter Salzsäure zusetzt, scheiden sich mikroskopisch kleine Krystalle ab. Besser erhält man die Krystalle, wenn man die milchige Flüssigkeit bis zum Klarwerden mit Alkohol versetzt und dann stehen lässt. Nach zwei bis drei Tagen scheiden sich schöne Krystalle ab. Mit Wasserdampf ist die Verbindung etwas flüchtig. Am bemerkenswerthesten ist die Löslichkeit des Körpers in verdünnten Alkalilösungen. Aus diesen Lösungen kann er durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden werden.[1]) Erhitzt man

[1]) Analyse und weitere Angaben über die Eigenschaften dieses Dinitrodiphenylmethans siehe in der folgenden Abhandlung von W. Bertram. W. St.

eine Lösung des Dinitrokörpers in Alkali zum Sieden, so bildet sich Alkalinitrit. Aus der erkalteten Lösung wird dann durch Säuren eine braune amorphe Substanz gefällt.

Die Löslichkeit des Körpers in Alkalien ist aus seiner Zusammensetzung und Structur zu verstehen. Es befinden sich zwei Nitrogruppen in Orthostellung zu CH_2, was diese Reaction verständlich macht, im Hinblick auf die Beobachtungen, welche den interessanten Arbeiten von V. Meyer[1]) und seinen Schülern zu Grunde lagen. Dass thatsächlich dem Dinitrokörper die Structurformel



zukommt, geht daraus hervor, dass er sich quantitativ in Di-o-dinitrobenzophenon, Schmelzp. 188°, überführen lässt.[2])

Die oben erwähnten, nach dem Eingiessen der Lösung des erhitzten Diazotirungsgemisches in Wasser sich langsam ausscheidenden nadelförmigen Krystalle konnten wegen ihrer geringen Menge nicht eingehend untersucht werden. Sie schmolzen bei 116°, zeigten die nahezu gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Dinitrodiphenylmethan, lösten sich auch in Natronlauge. Aus der alkalischen Lösung scheiden Säuren weisse Flocken ab, die bei 159° schmelzen. Erwärmt man die bei 116° schmelzenden Krystalle einige Zeit auf 100°, so erhöht sich ihr Schmelzpunkt auf gegen 155°. Möglich, dass diese Krystalle eine Verbindung von Dinitrodiphenylmethan mit Alkohol oder Aldehyd sind.

Oxydation des Di-o-dinitrodiphenylmethans.

Zum Oxydationsversuche wurde das gereinigte, jedoch noch nicht durchaus krystallisirte Dinitrodiphenylmethan verwendet. Es wurde in Eisessig gelöst, die Lösung mit der vierfachen Mengen, der nach der Reactionsgleichung, $C_{13}H_{12}N_2O_4 + O_2 = C_{13}H_{10}N_2O_5 + H_2O$, erforderlichen Menge Chromsäure versetzt

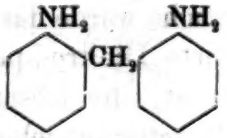
[1]) Ber. 20, 543, 2944; 21, 1291, 1295, 1306, 1316, 1323, 1331, 1344; 22, 1233; Ann. Chem. 250, 125.

[2]) Siehe hierüber auch die Abhandlung von W. Bertram.

und einige Zeit im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde die grüne Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich das Oxydationsprodukt in weissen Flocken abschied. Es wurde aus Eisessig krystallisirt erhalten und liess sich sowohl an seinem charakteristischen Aussehen, wie an seinem Schmelzpunkt, 188°, als Di-o-dinitrobenzophenon erkennen. Die Ausbeute war quantitativ.

Reduction des Di-o-dinitrodiphenylmethans, Di-o-diamidodiphenylmethan.

30 Grm. Zinnchlorür wurden in 30 Ccm. reiner Salzsäure, spec. Gew. 1,19 Grm., in der Wärme gelöst und die Lösung etwas abgekühlt, dann wurden langsam und in kleinen Antheilen 5 Grm. fein zerriebenes Dinitrodiphenylmethan zugegeben, dabei tüchtig durchgeschüttelt. Der Dinitrokörper löste sich allmählich auf; mit dem Eintrag eines neuen Antheils wurde stets gewartet, bis der vorherige ganz gelöst war. So liess sich der Versuch durchführen, ohne dass die Temperatur der Reactionsmasse weder stieg noch sank. Die Lösung war anfänglich gelb, dann dunkelgelbroth. Nach Beendigung der Reaction wurde mit viel Wasser verdünnt, die Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt und die zinnfreie Lösung stark eingeengt. Aus der concentrirten Lösung wurde die Base mit Ammoniak als hellbraune Flocken gefällt. Die alkoholische Lösung dieser Flocken wurde mit Thierkohle gekocht und dann eingedunstet. Es schieden sich weisse Nadeln vom Schmelzp. 160° aus, die sich in Salzsäure lösten, wobei ein schön krystallisirendes Chlorhydrat entstand. Die bei 160° schmelzenden Krystalle wurden als das Di-o-diamidodiphenylmethan,



angesprochen.[1])

[1]) Analyse dieses Körpers und weitere Beobachtungen über diese Reduction siehe die folgende Abhandlung von W. Bertram. W. St.

W. Bertram: Ueber Di-o-dinitrodiphenylmethan und Di-o-dinitrobenzophenon.

I. Di-o-dinitrodiphenylmethan.

Nach einer Beobachtung von W. Staedel[1]) entsteht beim Nitriren von o-Nitrodiphenylmethan neben s-o-p-Dinitrodiphenylmethan in kleiner Menge Di-o-dinitrodiphenylmethan. Trotzdem das o-Nitrodiphenylmethan relativ leicht zugänglich ist, ist dieser Weg zur Darstellung des Di-o-dinitrodiphenylmethans nicht zu empfehlen. Es wurde daher vorgezogen, dasselbe nach dem von Karl Schnitzspahn[2]) beschriebenen Verfahren herzustellen. Die Beobachtungen von Karl Schnitzspahn wurden dabei vollkommen bestätigt. Dabei ergab sich die Gelegenheit, dieselben zu erweitern. Zunächst konnte die Gewinnung der krystallisirten Substanz etwas ergiebiger gemacht werden.

Zwar machte die Krystallisation Anfangs Schwierigkeiten welcher Umstand der weniger glatten Diazotirung bei den ersten Versuchen zuzuschreiben war, doch liess sich das rohe Produkt leicht wie folgt reinigen: Die weniger reine Substanz wurde in Benzol heiss gelöst, die erkaltete Lösung von Verunreinigungen filtrirt und mit Ligroin fractionirt gefällt. Hierbei zeigte es sich, dass das Di-o-dinitrodiphenylmethan ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen besitzt, denn nach Abscheidung der Verunreinigungen bildeten sich aus der abgegossenen und wenig eingeengten Benzollösung dichte Konglomerate rhomboëdrisch geformter Krystalle. An der Luft verwitterten sie sehr schnell. Dies legte die Vermuthung nahe, dass sie Krystallbenzol enthielten.

Zur Bestimmung des Krystallbenzols wurden trockene Krystalle in ein Fractionskölbchen gegeben, dasselbe war mit einem Korke, in dem sich ein kleines Chlorcalciumrohr befand, verschlossen. Das seitliche Abflussrohr des Kölbchens war am Ende abwärts gebogen und mündete in einer kleinen U-Röhre, welche sich in einer Kältemischung befand. Auf

---

[1]) Siehe die Anmerkung zur Abhandlung von K. Schorlemmer, dies. Journ. [2] 65, 307.

[2]) Siehe die vorhergehende Abhandlung.

dem anderen Schenkel des U-Rohres befand sich ebenfalls ein kleines Chlorcalciumrohr, welches mit einem Aspirator verbunden war. Das Kölbchen wurde dann ganz allmählich im Luftbade erhitzt, erst längere Zeit auf 60°—70°, wobei die Krystalle feucht wurden und das auftretende Benzol in kleinen Tröpfchen destillirte. Allmählich wurde dann bis auf 100° erhitzt. Das destillirte Benzol krystallisirte in der Kältemischung. Es war meine Absicht, das Benzol in Nitrobenzol überzuführen, dieses zu Anilin zu reduciren und durch die Chlorkalkreaction als solches nachzuweisen. Der vollständige Nachweis wurde jedoch dadurch vereitelt, dass bei einer Temperatur von wenig über 100° plötzlich die Substanz verpuffte, indem der ganze Inhalt des Apparates schwarz wurde, und dem Chlorcalciumrohr des Kölbchens ein schwarzer Rauch entströmte. Die Substanz im Kolben verbrannte zu schwammig aufgeblähter Kohle und im U-Rohr machte sich ein auffallend starker Geruch nach Nitrobenzol bemerkbar. Vorläufig musste ich mich mit diesem Resultate begnügen, da ich keine aus Benzol gezogene Krystalle mehr hatte.

Wenn man die aus Benzol erhaltenen Krystalle wiederholt aus Benzol krystallisirt, so erhält man meist sphärische Krystalle. Aus concentrirter ätherischer Lösung bildeten sich farblose Prismen, welche im Reagenzglase sich zu Gruppen zusammenstellten. Mitunter bildeten sich diese Krystalle plötzlich aus einer unter dem Aether sich bildenden klarhellgelben Schicht geschmolzener Substanz.

Auch diese Krystalle verwittern an der Luft. Aus concentrirter alkoholischer und essigsaurer Lösung bilden sich weniger schön geformte Krystalle. Aus alkoholischer Lösung konnte der Nitrokörper durch allmählichen Wasserzusatz unter stetem Rühren in krystallinischen Flocken ausgeschieden werden. Analysenrein wurde er durch Krystallisation aus Wasser, in welchem er sich sehr schwer löst, in zarten Blättchen und Nadeln erhalten. Mit Wasserdampf gehen Spuren über. Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Essigester, in Benzol beim Erwärmen. Aus der ätherischen und benzolischen Lösung wird er durch Ligroïn abgeschieden, sowie aus der alkoholischen und essigsauren durch Wasser. In Ligroïn und Wasser ist er daher fast unlöslich. Sein Schmelzpunkt

liegt bei 158,5°—159,5°. Die aus Aether erhaltenen Krystalle fangen schon bei 155° an zu schmelzen und sind bei 159° geschmolzen. Zum zweiten Mal geschmolzen, schmolz ein Theil bei 155°, der andere bei 157,5°—158,5°.

Analysen:

I. 0,3361 Grm. Subst. gaben 0,743 Grm. CO_2 u. 0,1203 Grm. H_2O.
II. 0,3317 Grm. Subst. gaben 0,734 Grm. CO_2 u. 0,1158 Grm. H_2O.
III. 0,4312 Grm. Subst. gaben 41 Ccm. N bei 14° und 739 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_4$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	60,46	60,29	60,34	—
H	3,88	3,98	3,87	—
N	10,85	—	—	10,86 %

Das o-o-Dinitrodiphenylmethan fällt durch seine Löslichkeit in Alkali auf, wie schon oben erwähnt wurde. Wird eine Probe mit einem Tropfen concentrirter Natronlauge benetzt, so tritt eine blutrothe Färbung ein, der Körper löst sich jedoch erst vollkommen nach Wasserzusatz in der Natronlauge auf. Kocht man die alkalische Lösung, so trübt sie sich und scheidet wenig pulverige weisse Substanz ab. Filtrirt man ab und versetzt das Filtrat mit verdünnter Säure, so entwickelt sich salpetrige Säure, während sich die Flüssigkeit milchig trübt und nach einiger Zeit weissliche, körnige Substanz und atlasglänzende Nädelchen ausfallen lässt. Dieses Produkt schmolz nach dem Krystallisiren aus Wasser zum Theil bei 157°, zum anderen Theil bei 186°—189°. Neben unverändertem o-o-Dinitrodiphenylmethan war hier ein neuer Körper ausgefallen und die Reaction wahrscheinlich ähnlich verlaufen, wie bei einem Versuch Laubenheimer's[1]), welcher o-Dinitrobenzol mit Natronlauge kochte, wobei sich wenig Ammoniak entwickelte und o-Nitrophenol und salpetersaures Natrium entstanden. Möglich auch, dass in unserem Falle beide NO_2-Gruppen abgespalten und gegen Hydroxyle ersetzt wurden.

Durch seine Säurenatur unterscheidet sich das Di-o-dinitrodiphenylmethan von seinen bislang bekannten Isomeren, welche vollkommen neutrale Körper sind.

Es tritt hierdurch in eine nahe Beziehung zu den primären

[1]) Ber. 9, 1826; 11, 1155; 15, 597.

und secundären Nitroparaffinen. Es lag daher nahe, die Bromirung desselben in ähnlicher Weise zu versuchen, wie sie V. Meyer bei den Nitroparaffinen gelungen ist. Das Resultat dieser Versuche entsprach den Erwartungen insofern, als sich in der That das Dinitrodiphenylmethan in alkalischer Lösung ausserordentlich reactionsfähig erwies. Bromhaltige Verbindungen wurden jedoch nicht erhalten, sondern in quantitativer Ausbeute Di-o-dinitrobenzophenon. Möglich, dass die Reaction im Sinne des folgenden Schemas verläuft:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_4NO_2 \end{array} + 2\,NaOH + 2\,Br_2 = \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ C_6H_4NO_2 \end{array} + 2\,NaBr + 2\,H_2O.$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ CBr_2 \\ | \\ C_6H_4NO_2 \end{array} + 2\,NaOH = \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ C(OH)_2 \\ | \\ C_6H_4NO_2 \end{array} + 2\,NaBr.$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ C(OH)_2 \\ | \\ C_6H_4NO_2 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_4NO_2 \end{array} + H_2O.$$

1,0 Grm. Di-o-dinitrodiphenylmethan wurde in fein vertheiltem Zustande kalt mit so viel verdünnter Natronlauge, als eben zur Lösung nöthig war, versetzt. Dieser Lösung wird dann unter Schütteln etwas mehr als vier Moleküle Brom mit der Pipette allmählich zugegeben. Es schied sich, indem sich die Flüssigkeit erwärmte, ein Körper aus, der nach mehrmaligem Krystallisiren aus Eisessig in den charakteristischen Nadeln des o-o-Dinitrobenzophenons erschien vom Schmelzpunkt 188°—189°. Dieses reducirt, ergab das in grüngelben Blättchen aus Alkohol krystallisirende Di-o-diamidobenzophenon, Schmelzp. 132°—133°.

In Aether gelöst und dann bromirt, zeigten sich nach dem Verdunsten des Aethers Krystalle, welche mit sehr verdünnter Natronlauge zur Entfernung des überschüssigen Broms gewaschen, sich darin lösten und nach Salzsäurezusatz als unverändertes o-o-Dinitrodiphenylmethan ausschieden.

Reduction des Di-o-dinitrodiphenylmethans.

Ein sehr interessantes Verhalten konnte bei der Reduction des Dinitrodiphenylmethans beobachtet werden. Sowohl bei der Anwendung von Eisen und Essigsäure, als auch von Zinnchlorür erhielt man dabei nicht nur die erwartete Diamidoverbindung, wie sie K. Schnitzspahn[1]) beschreibt, sondern in der Regel mehr oder weniger, meist sogar als Hauptprodukt, einige Male ausschliesslich Di-o-diamidobenzophenon. Nur bei einem Versuche, bei dem die Reaction sehr heftig geworden war, entstand fast nur Di-o-diamidodiphenylmethan, während sich nur Spuren von Di-o-diamidobenzophenon erkennen liessen.

Diese merkwürdige, wahrscheinlich durch die Säurewirkung hervorgerufene Umlagerung des einen Sauerstoffatoms der einen Nitrogruppe und der beiden Wasserstoffatome des Methanrestes erinnert an einen Vorgang, den Ph. Greif[2]) beobachtete.

Er wiederholte die Versuche von Wachendorff[3]), welcher bei der Bromirung von o-Nitrotoluol einen Körper erhielt, der sich durch ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit und seine Löslichkeit in Alkali auszeichnete. Er fand für denselben die Zusammensetzung eines Dibromnitrotoluols. Die Säurenatur des Körpers liess Greif vermuthen, dass derselbe eine gebromte Anthranilsäure sei. Er stellte denselben Körper auf dieselbe Art her, löste ihn in Alkali und behandelte ihn einen Tag lang mit Natriumamalgam, darauf säuerte er mit Essigsäure an und fällte mit essigsaurem Kupfer.

Die Anthranilsäure in dem entstandenen Niederschlag von anthranilsaurem Kupfer wies er als solche noch besonders nach.

In unserem Falle ist es ohne Frage, wie auch bei dem Wachendorff'schen Versuche die Orthostellung der Nitrogruppen, welche diese Reaction bedingt, denn bei den isomeren Dinitrodiphenylmethanen sind ebenso wenig derartige Beobachtungen gemacht worden, wie bei den Bromirungsversuchen der isomeren Nitrotoluole durch Wachendorff.

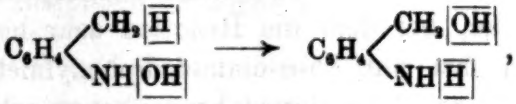
Bei der sogenannten Nitrofuchsinschmelze findet inter-

---

[1]) Vorige Abhandlung.
[2]) Ber. 13, 288. [3]) Ann. Chem. 185, 259.

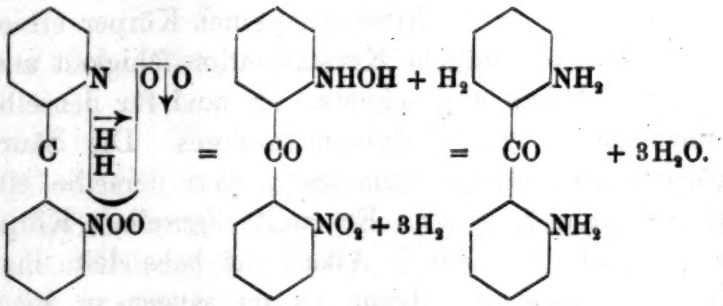
mediär ein ähnlicher Vorgang statt, indem der Sauerstoff der Nitrogruppe das Methyl eines Toluidins oxydirt.

Nach L. Gattermann[1]) bilden sich bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper intermediär Hydroxylaminderivate; es entsteht bei der Reduction von p-Nitrotoluol intermediär ein Tolylhydroxylamin. In diesem tritt Umlagerung ein durch Austausch des Hydroxyls gegen ein Wasserstoffatom der Methylgruppe:

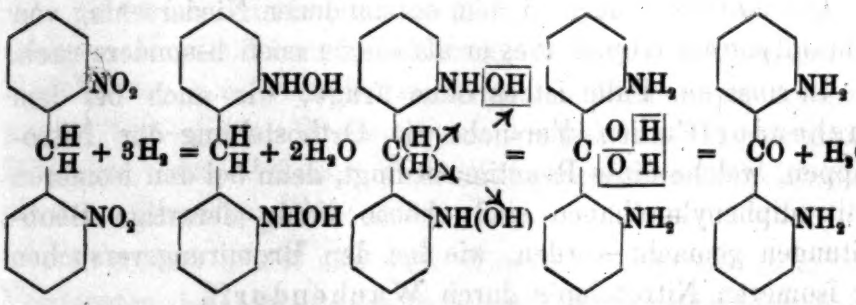


und es bildet sich Amidobenzylalkohol, der sich in diesem Falle mit einem Molekül Nitrotoluol durch die Wirkung der Schwefelsäure unter Wasserabspaltung zu Nitroamidobenzyltoluol kondensirte.

Auf den angeführten Fall angewandt, würde sich der Vorgang nach folgendem Schema entwickeln.



oder wahrscheinlicher wie folgt:



2,0 Grm. Substanz wurden mit 4,0 Grm. Eisen vermengt und mit etwas Wasser zu einem gleichmässigen Brei verrieben,

[1]) Ber. 26, 1844.

dann unter Umrühren allmählich mit Eisessig versetzt. Die Reaction wurde durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Nach Beendigung derselben wurde durch Verreiben mit Natroncarbonat neutralisirt und nach dem Erkalten abgesaugt und gründlich ausgewaschen. Der Filterrückstand wurde mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abfiltrirt und etwas eingeengt. Es schieden sich Krystallblätter von gelbgrüner Farbe aus vom Schmelzp. 132°—133°. Das Chlorhydrat wies durch eine Bestimmung seines Chlorgehaltes auf Diamidobenzophenon hin.

Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure. Um ein Molekül Dinitrodiphenylmethan zu reduciren und das salzsaure Salz des Diamidodiphenylmethans zu bilden, sind 6 Moleküle $SnCl_2 + 2H_2O$ und 14 Moleküle HCl erforderlich. Es wurden angewandt auf 2,0 Grm. Dinitrodiphenylmethan 11,5 Grm. Zinnchlorür und 12,0 Grm. Salzsäure, spec. Gewicht 1,19 Das Zinnchlorür wurde in der Salzsäure warm gelöst, in diese etwa 70° warme Lösung das feingepulverte Dinitrodiphenylmethan eingetragen, indem jedesmal so lange geschüttelt wurde, bis die eingetragene Substanz gelöst war. Die letzten noch ungelöst gebliebenen kleinen Mengen wurden auf dem Wasserbade in Lösung gebracht. Nach dem Filtriren wurde mit Wasser auf etwa 1 Liter verdünnt, mit Schwefelwasserstoff entzinnt, vom Schwefelzinn filtrirt und eingeengt, von ausgeschiedenen Verunreinigungen filtrirt und mit Ammoniak gefällt, das Produkt aus Alkohol krystallisirt. Auch bei dieser Operation hatte sich vorwiegend Diamidobenzophenon gebildet, neben wenig Diamidodiphenylmethan, welches in feinen, weissen Nädelchen aus verdünntem Alkohol krystallisirte, Schmelzpunkt 160°.

Bei späteren Versuchen wurden folgende Mengenverhältnisse genommen: Auf 2,0 Grm. Dinitrodiphenylmethan 12,0 Grm. Zinnchlorür und 14,0 Grm. Salzsäure, spec. Gew. 1,19.

Als bei einem mit diesen Mengen gemachten Versuche die Reaction sehr heftig wurde, hatte sich vorwiegend Diamidodiphenylmethan gebildet neben Spuren von Diamidobenzophenon. Die beiden Substanzen wurden mit Hülfe der verschieden leichten Löslichkeit in Alkohol von einander getrennt, der das Diamidodiphenylmethan leichter aufnahm.

Analyse des Diamidodiphenylmethans.

0,104 Grm. gaben 0,3006 Grm. CO_2 und 0,0701 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C	78,78	78,73 %
H	7,07	7,48 „.

Das o-o-Diamidodiphenylmethan ist leicht löslich in Alkohol, nicht so leicht in Aether und Benzol. In Wasser ist es schwer löslich. Es krystallisirt in feinen glänzenden Nädelchen aus verdünntem Alkohol, aus Wasser in Blättchen.

Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln und wird erhalten durch Einengen der salzsauren Lösung der Base auf dem Wasserbade.

Oxydation des Di-o-dinitrodiphenylmethans. Der Nitrokörper wurde in Eisessig gelöst und mit der etwa vierfachen der theoretisch berechneten Menge Chromsäure, die ebenfalls in Eisessig gelöst war, der Oxydation unterworfen. Nach etwa 4—5 Stunden war die Oxydation, wie sich durch eine Probe erwies, beendet. Das Oxydationsprodukt wurde in Wasser gegossen, damit geschüttelt, filtrirt und mehrfach aus Eisessig krystallisirt. Es bilden sich schliesslich die charakteristischen feinen Nadeln des Di-o-dinitrobenzophenons vom Schmelzp. 188°—189°. Mit Eisen und Eisessig reducirt, gab es das Di-o-diamidobenzophenon vom Schmelzpunkt 132°—133°.

II. s-Di-o-amidobenzophenon.

Ein sehr ergiebiges Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung ist bereits früher beschrieben. o-Nitrobenzophenon wird nitrirt; dabei entstehen Dinitrobenzophenone, und zwar zu $^2/_3$ s-o-m-Dinitrobenzophenon, Schmelzp. 126°, und zu $^1/_3$ s-Di-o-dinitrobenzophenon, Schmelzp. 188°. Die Trennung beider von einander macht keine Schwierigkeiten.[1]) Das Verfahren zur Reduction des Letzteren zur Diamidoverbindung ist auch bereits beschrieben.[2]) Die Ausbeute an Diamidoverbindung aus der Dinitroverbindung betrug zwischen 80 % und 90 % der berechneten.

---

[1]) W. Staedel, Ann. Chem. 283, 167.

[2]) G. Heyl, dies. Journ. [2] 59, 434.

Bromhydrat des Di-o-diamidobenzophenons. Das Di-o-diamidobenzophenon bildet ein anfangs weisses, schon in der heissen bromwasserstoffsauren Flüssigkeit in blätterigen Krystallen ausfallendes Bromhydrat, das sich am Licht bald gelblich färbt. Es wurde erhalten durch Eintragen des verriebenen Di-o-diamidobenzophenons in überschüssige, etwa 48procentige Bromwasserstoffsäure und Erwärmen. Nach dem Erkalten hatte sich das Salz vollständig ausgeschieden. Es wurde abgesaugt und mit bromwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen.

Analysen:

I. 0,105 Grm. Suzbstanz gebrauchten 5,51 Ccm. $^1/_{10}$-Silberlösung.
II. 0,176 Grm. Substanz gebrauchten 9,4 Ccm. $^1/_{10}$-Silberlösung.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2Br_2O$:	Gefunden: I.	II.
Br	42,78	41,89	42,72 %

Chlorhydrat des Di-o-diamidobenzophenons. Das Chlorhydrat ist auch anfangs weiss, krystallisirt aber schon in der kochenden salzsauren Flüssigkeit in röthlich schimmernden zarten Blättchen. Es wurde ebenso hergestellt, wie das Bromhydrat, nur musste es sehr lange gekocht werden, bis Lösung erfolgte. Nach dem Erkalten wurde das auskrystallisirte Salz abgesaugt und mit nicht zu verdünnter Salzsäure abgewaschen.

0,3758 Grm. gaben 0,3738 Grm. AgCl, also 0,09248 Grm. Cl = 24,609 %.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2Cl_2O$:	Gefunden:
Cl	24,561	24,609 %

Das Bromhydrat wie das Chlorhydrat sind durch Wasser und Alkohol zersetzlich, ersteres schon in der Kälte, indem es sich zu einer gelbgrünen Flüssigkeit löst, letzteres, welches ausserordentlich schwer in Wasser löslich ist, erst nach längerem Kochen.

Aus der wässrigen Lösung beider Salze krystallisirt die unveränderte Base wieder aus.

In Aether und Benzol sind sie unlöslich, durch Verreiben und Abwaschen mit Aether wurden sie analysenrein erhalten.

Schwefelsaures und saures schwefelsaures Di-o-diamidobenzophenon. Die Base wurde mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen Brei verrieben, unter allmählichem

Zusatz verdünnter Schwefelsäure (1 zu 3) auf dem Wasserbade gelöst und bis zur Syrupconsistenz eingeengt. Anfangs wurde die für das neutrale schwefelsaure Salz berechnete Menge Schwefelsäure zugesetzt; als sich jedoch immer wieder beim Erkalten der Lösung ein Theil der Base unverändert ausschied, wurde Schwefelsäure allmählich zugesetzt, bis Lösung erfolgte, dann auf dem Wasserbade eingeengt. Die allmählich erkaltete Masse krystallisirte zu einem Kuchen röthlicher, strahlig auseinander gehender Krystalle.

Die Krystallmasse wurde mit wenig stark verdünntem Alkohol gelöst und daraus krystallisirt. Es bildeten sich zweierlei Krystallisationen, in der grösseren Menge feine, schwach röthliche Nädelchen, welche am Licht immer röther wurden, und in geringer Menge, bei den meisten Versuchen überhaupt nicht, kurze gelb gefärbte Prismen.

Die gelben Prismen erwiesen sich als das neutrale schwefelsaure Salz; sie wurden durch Auslesen von den übrigen Krystallen getrennt. Sie verwitterten schon bei geringer Wärme, sind in Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich. In Aether und Benzol sind sie unlöslich. Mit viel Wasser dissociirt das Salz, indem sich aus der wässrigen Lösung die Base unverändert ausscheidet. Durch Abspritzen mit Aetherweingeist wurde es von anhaftender Schwefelsäure befreit, und so, nachdem es im Exsiccator getrocknet war, analysenrein erhalten.

Da es nur in geringer Menge erhalten wurde und die Krystalle schon bald verwitterten, so musste von einer Bestimmung des Krystallwassers, welches es möglicherweise enthält, abgesehen werden.

Ein Theil des erhaltenen Salzes wurde daher nach vollkommenem Trocknen nur auf seinen Gehalt an Schwefelsäure geprüft.

0,254 Grm. Subst. gaben 0,1909 $BaSO_4$, also 0,065545 Grm. SO_3 = 25,80 % SO_3.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2SO_5$:	Gefunden:
SO_3 = 25,806	25,8 %.

Das in röthlich schimmernden Nadeln krystallisirende Salz war saures schwefelsaures Di-o-diamidobenzophenon.

Die alkalimetrische Bestimmung ergab 38,95 % SO_3, während die Formel $C_{13}H_{12}N_2O$, $2H_2SO_4$ verlangt 39,21 % SO_3.

Das saure schwefelsaure Salz ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, in Aether und Benzol unlöslich.

Di-o-diamidobenzophenonpikrat. 1 Mol. der Base und 2 Mol. Pikrinsäure wurden jedes für sich bei gelinder Wärme in wenig Alkohol gelöst und zusammengegeben. Es schieden sich sehr bald orangefarbige Nadelbüschel aus. Es durfte hierbei nur wenig Lösungsmittel angewandt werden, da längeres Erhitzen der Substanz schadete und diese aus einer eingeengten alkoholischen Lösung in missfarbigen Krystallen ausfiel. Das Pikrat wurde vorsichtig im Exsiccator getrocknet. Es ist in Alkohol leicht, in Wasser beim Erwärmen, in Aether schwer löslich.

Um die Zusammensetzung des Pikrates annähernd zu ermitteln, wurde die Eigenschaft der Pikrinsäure, mit Nachtblau eine unlösliche Verbindung einzugehen, zur Feststellung seiner Zusammensetzung benutzt.

Analyse: Das Pikrat wurde mit möglichst wenig Wasser heiss gelöst und die Base mit Ammoniak gefällt. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und die abgeschiedene Base ausgewaschen, dann das im Filtrat enthaltene Ammonpikrat, nachdem das freie Ammoniak vorher mit Essigsäure neutralisirt war, mit Nachtblaulösung, bestehend aus 1,0 Grm. Nachtblau, 5,0 Grm. Eisessig unter 100 Ccm. Wasser, im Ueberschuss versetzt.

So viel Nachtblaulösung musste zugesetzt werden, dass die Flüssigkeit nach vollständigem Absitzen des Niederschlags tiefblau gefärbt war. Dann wurde durch ein vorher getrocknetes und gewogenes, gehärtetes Filter abgesaugt, der Niederschlag möglichst gut mit essigsaurem Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

0,174 Grm. Substanz gaben 0,3618 Grm. Nachtblaupikrat, welches entspricht 0,11587 Grm. Pikrinsäure = 66,5 %.

	Berechnet für $C_{24}H_{18}N_8O_{15}$:	Gefunden:
Pikrinsäure	68,3	66,5 %.

Der äusserst fest an den Wandungen des Becherglases haftende Farbstoff konnte nicht so vollständig zur Wägung

gebracht werden, dass diese Gewichtsbestimmung eine genaue gewesen wäre.

Das Pikrat zersetzt sich zwischen 164° und 165°.

Diazotirung.

Die Diazotirung des o-o-Diamidobenzophenons ging leicht in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung, sowohl mit flüssigem, wie gasförmigem Aethylnitrit, als auch durch Eintragen von Natriumnitrit in die saure Lösung der Base vor sich. Die feste Diazoverbindung konnte dadurch erhalten werden, dass die Base zunächst mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure verrieben und mit absolutem Alkohol versetzt wurde; flüssiges Aethylnitrit wurde dann tropfenweise unter Schütteln bei einer Temperatur von höchstens 15° zugesetzt, bis eine klare, gelbe Lösung entstand. Diese Lösung wurde mit absolut wasserfreiem Aether ausgeschüttelt unter vorsichtigem Zusatz von so viel absolutem Alkohol, dass eben Mischung erfolgte.

Das Diazosalz begann alsbald sich in gelblichen, krystallinischen Massen auszuscheiden.

Mit Resorcin und β-Naphtol, sowie dessen Sulfosäuren in alkalischer Lösung gekuppelt, entstanden Farbstoffe von ziegelrother bis dunkel bordeauxrother und violetter Farbe. Die abgeschiedenen Farbstoffe zeigten nach längerem Stehen ihrer concentrirten alkoholischen Lösung krystallinische Ansätze. Die Farbstoffe sind sehr intensiv.

Diacetverbindung. Beim Eintragen von Di-o-diamidobenzophenon in überschüssiges Essigsäureanhydrid trat sogleich unter lebhafter Wärmeentwicklung Reaction ein. Die entstandene Lösung wurde noch kurze Zeit erhitzt. Nach Erkalten derselben schieden sich bald prismatisch geformte gelbe Krystalle aus, deren Schmelzpunkt ungenau war. Sie schmolzen theils bei 152°—153°, theils bei 164°—166°.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren dieser Substanz wurde das niedrig schmelzende Produkt gewonnen, dessen Schmelzpunkt genau bei 154° lag.

Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln, aus Essigester in Prismen. Gegen verdünnte

Salzsäure verhält sie sich neutral. Ihre Analyse weist auf ein Diacet-o-diamidobenzophenon hin.

I. 0,1597 Grm. Subst. gaben 0,3988 Grm. CO_2 u. 0,0817 Grm. H_2O.
II. 0,1708 Grm. Substanz gaben 14 Ccm. N bei 14° und 747. Mm.

	Berechnet auf $C_{17}H_{16}N_2O_3$:	Gefunden: I.	II.
C	68,915	68,73	—
H	5,408	5,68	—
N	5,459	—	9,479 %

Reduction des Di-o-diamidobenzophenons.

Die Versuche, das Keton mit Natriumamalgam zu reduciren, führten zu keinem Ergebniss, ebenso der Reductionsversuch mit Natrium und Aethylalkohol. Der Letztere wurde wie folgt ausgeführt. Ein Theil Keton wurde in zehn Theilen Aethylalkohol gelöst und am Rückflusskühler unter Kochen ziemlich schnell mit einem Theil erbsengrosser Stücke Natrium versetzt und gekocht, bis alles Natrium gelöst war. In die noch warme Lösung wurde Kohlensäure geleitet, das ausgeschiedene Carbonat abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Dickflüssigkeit eingeengt. Die Masse wurde ausgeäthert. Aus dem ätherischen Filtrat schied sich das Keton unverändert aus. Die Reduction durch Natrium und Amylalkohol war von Erfolg. Das Keton wurde in der fünfzehnfachen Menge Amylalkohol am Rückflusskühler unter Kochen gelöst, in diese Lösung in erbsengrossen Stücken die dem Keton gleiche Menge Natrium eingetragen und gekocht, bis alles Natrium gelöst war. Nach dem Erkalten hatte sich ein Krystallkuchen gebildet. Mit überschüssiger Salzsäure wurde dann gelöst und mittels Scheidetrichter der Amylalkohol von der salzsauren Flüssigkeit getrennt. Der abgeschiedene Amylalkohol wurde mit Salzsäure ausgeschüttelt, die vereinigten filtrirten, salzsauren Lösungen mit Ammoniak gefällt. Es machte sich erst eine Trübung bemerkbar, bis nach kurzer Zeit sich eine blättrig krystallinische Ausscheidung von weisslichem Aussehen an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelte. Nach vollständiger Abscheidung wurde das Produkt abfiltrirt und aus Wasser krystallisirt. Aus Wasser bildeten sich entweder zarte, glänzend weisse schuppenförmige Blättchen oder

atlasglänzende muschelförmig gebogene Blätter, die sich wie Büschel gruppirten. Der Schmelzpunkt liegt bei 131°—133°. Die Base ist leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich.

Mit Salzsäure verbindet sie sich ausserordentlich schnell zu einem sehr leicht in Wasser löslichen Chlorhydrat, welches in fester Form durch allmähliches Verdunstenlassen des Lösungsmittels erhalten wird.

Das Salz ist farblos und besteht aus feinen strahlenförmig angeordneten Nadeln.

0,1225 Grm. des Reductionsprodukts gaben 0,361 Grm. CO_2 und 0,093 Grm. H_2O, entsprechend 80,37 % C und 8,43 % H.

Von diesem Reductionsprodukte wurde eine acetylirte Verbindung hergestellt.

Die Base löste sich unter Erwärmen in Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten krystallisirte in feinen weisslichen Nädelchen die acetylirte Verbindung. Sie wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Auf einem Uhrgläschen mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure benetzt, trat keine Veränderung ein.

Der Schmelzpunkt liegt bei 197°—198°.

Analyse:

0,1109 Grm. Subst. gaben 0,3004 Grm. CO_2 und 0,0764 Grm. H_2O, entsprechend 73,9 % C und 7,6 % H.

Alle Versuche zur Darstellung eines Oxims oder eines Hydrazons waren resultatlos. Stets wurde das unveränderte Di-o-diamidobenzophenon wieder erhalten.

Die Verbindung verhält sich in dieser Beziehung genau wie das s-o-p-Diamidobenzophenon, worüber Otto Benöhr[1]) berichtet hat.

Methylirung des Di-o-diamidobenzophenons.

Tetramethyl-di-o-diamidobenzophenon.

Beim Erhitzen des Bromhydrates mit Methylalkohol vollzieht sich die Bildung der Tetramethylverbindung bereits bei 100° ausserordentlich glatt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 310.

Je 10,0 Grm. des Salzes wurden mit etwa 4,5 Grm. Methylalkohol in einem Bombenrohr vier Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre wurde deren Inhalt, das bromwasserstoffsaure Salz der tertiären Base, mit Wasser ausgespritzt, warm gelöst, filtrirt und mit Natroncarbonat gefällt. Die Base schied sich zum Theil krystallinisch, zum Theil geschmolzen aus. Abgesaugt, gewaschen und etwas getrocknet, wurde sie aus Alkohol krystallisirt. Sie schied sich in goldgelben Prismen oder in feinen citronengelben prismatisch geformten Nadeln aus, welche mit ihrem einen Ende zu dichten Büscheln zusammentraten. Der Schmelzpunkt liegt bei 117° bis 118°. Die Base ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol, in Wasser schwer löslich, mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig.

Analysen:

I. 0,1498 Grm. Subst. gaben 0,4181 Grm. CO_2 u. 0,1096 Grm. H_2O.
II. 0,3339 Grm. Subst. gaben 33,1 Ccm. N bei 16° und 738 Mm.
III. 0,2357 Grm. Subst. gaben 22,1 Ccm. N bei 14° und 741 Mm.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	76,119	76,13	—	—
H	7,462	8,129	—	—
N	10,447	—	11,32	10,75 %

Chlorhydrat. Das Salz bildet entweder zarte Nädelchen oder compaktere Krystalle und wird erhalten durch vorsichtiges Einengen der salzsauren Lösung der Base und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Saures Sulfat. Die fein verriebene Base wird mit etwas Wasser angeschüttelt, tropfenweise unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) bis zur Lösung versetzt und eingeengt. Beim Erkalten krystallisirte allmählich die ganze Masse. Sie wurde mit Alkohol auf dem Wasserbade gelöst. Erkaltet schieden sich weissgelbe Nädelchen aus, welche zu dichten Büscheln zusammentraten. Getrocknet ballten sie sich zusammen.

0,149 Grm. Substanz gaben 0,1515 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,052 Grm. SO_3 = 34,9 %.

	Berechnet für $C_{17}H_{24}N_2O_9S_2$:	Gefunden:
SO_3	34,4	34,9 %

Das Salz löst sich spielend leicht in Wasser, in Alkohol erst beim Kochen. Aus diesem wurde es analysenrein erhalten. Die Bildung eines schwefelsauren Salzes wurde nicht beobachtet.

Ein Molekül Base wurde in Alkohol gelöst und mit zwei Molekülen Pikrinsäure, die ebenfalls in Alkohol gelöst waren, vermischt. Es trübte sich die Mischung ein wenig. Sie wurde daher auf dem Wasserbade bis zum Klarwerden, nöthigenfalls auch unter Zusatz von etwas Alkohol erhitzt. Beim Erkalten schieden sich bald hellgelb gefärbte Blättchen aus. In Nädelchen krystallisirt es aus Benzol. In Alkohol ist es schwerer löslich als das Pikrat der primären Base, in Benzol nicht leicht, in Aether und Wasser sehr schwer löslich. Es zersetzt sich zwischen 160° und 162°.

Der Gehalt an Pikrinsäure wurde in diesem Falle titrimetrisch[1]) festgestellt.

Ich stellte mir eine Pikrinsäurelösung her von bestimmtem Gehalt, dagegen stellte ich eine Nachtblaulösung ein.

Pikrinsäure 1,0 Grm. auf 1000,0 Grm. Wasser; Nachtblau 2,0 Grm., gelöst in 10,0 Grm. Eisessig und mit Wasser verdünnt. Gegen die Pikrinsäurelösung eingestellt, so dass 10 Ccm. Pikrinsäurelösung entsprachen 10 Ccm. Nachtblaulösung.

100 Ccm. Pikrinsäurelösung enthielten also 0,1 Grm. Pikrinsäure.
100 Ccm. Nachtblaulösung enthielten also 0,2109 Grm. Nachtblau.

Das Pikrat wurde mit überschüssigem Ammoniak digerirt, nach dem Erkalten die abgeschiedene Base abfiltrirt und gründlich ausgewaschen. Zu dem Filtrat wurde, nachdem das überschüssige Ammoniak mit Essigsäure gebunden war, Nachtblaulösung im Ueberschuss zugegeben.

Mit Pikrinsäurelösung wurde dann zurücktitrirt und so lange durch Filter gegossen, bis das ablaufende Filtrat durch den letzten Tropfen Pikrinsäurelösung rein gelb gefärbt war. Der Uebergang der verschiedenen Farbentöne bis zum absolut reinen Pikrinsäuregelb ist schwer zu verfolgen, wodurch wohl die Genauigkeit der Methode etwas beeinflusst werden mag; immerhin erscheint sie geeigneter als die gewichtsanalytische.

[1]) Chem. Zeitung 1888, S. 857.

0,3005 Grm. Substanz erforderten 191,5 Ccm. Nachtblaulösung, entsprechend 0,4039 Grm. Nachtblau, daher 0,19124 Grm. Pikrinsäure = 63,36 %.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}N_8O_{15}$:	Gefunden:
Pikrinsäure	62,9	63,36 %.

Versuche zur Reduction des Tetramethyl-di-o-diamidobenzophenons.

1 Grm. Keton wurde mit Alkohol übergossen und mit Natriumamalgam von 3% allmählich im Ueberschuss versetzt unter jedesmaligem Zusatz von wenig Salzsäure, so dass die Masse nur schwach alkalisch reagirte. Nach etwa eintägiger Einwirkung wurde die alkalische Lösung abgegossen, mit Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade eingeengt. Mit Ammoniak gefällt und ausgeäthert, bildete sich nach dem Verdunsten des Aethers ein Oel, welches, mit Alkohol bespritzt, in den Exsiccator gestellt wurde und nach eintägigem Stehen das Keton unverändert auskrystallisiren liess.

1 Grm. Keton wurde in Eisessig gelöst mit Natriumamalgam im Ueberschuss allmählich versetzt und nach Beendigung der Reaction mit Ammoniumcarbonat neutralisirt. Es schied sich unverändertes Keton ab, welches durch Auswaschen vom Acetat befreit wurde. Mit Natrium und Aethylalkohol, wie das Di-o-diamidobenzophenon behandelt, blieb das Keton unverändert.

2 Grm. Keton wurden in 30 Grm. Amylalkohol am Rückflusskühler gelöst und kochend mit 2 Grm. Natrium versetzt, dann, wie bei dem gleichen Versuche mit Di-o-diamidobenzophenon angegeben, weiter behandelt.

Beim Neutralisiren der stark salzsauren Lösung machte sich ein auffallend starker Geruch nach Dimethylanilin bemerkbar, während sich die Flüssigkeit milchig trübte und am Rande des Gefässes sich vereinzelt haarfeine seidenglänzende Nädelchen zeigten. Nach eintägigem Stehen hatten sich schmutzig flockige und ölige Ausscheidungen gebildet. Die stark alkalische Flüssigkeit wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei sich in der Vorlage aus dem übergegangenen Destillat gelbgefärbte Oeltröpfchen absonderten, welche stark nach Dimethylanilin rochen. Das Destillat wurde

ausgeäthert und das vom Aether befreite Oel im Fractionskolben destillirt. Bei 185° fing es an überzugehen; dann stieg die Temperatur erst langsam, dann schnell auf 250° und höher, während der Rest überdestillirte; zurück blieb eine harzige schwarzbraune Masse.

Das überdestillirte Oel erstarrte selbst in einer Kältemischung nicht. In Salzsäure war es vollkommen löslich.

Nach diesen Beobachtungen hat sich bei dem letzten Versuche eine Spaltung des Ketons vollzogen und unter den Spaltungsprodukten kann Dimethylanilin wohl angenommen werden. Die weitere Untersuchung wird wohl diese immerhin bemerkenswerthe Reaction aufzuklären ermöglichen.

Im Hinblick auf die ausserordentliche Beständigkeit des Di-o-diamidobenzophenons gegenüber Hydroxylamin und Phenylhydrazin schien es von Interesse, die Tetramethylverbindung in gleicher Richtung zu untersuchen. Aber auch hier blieben alle Versuche insofern resultatlos, als stets die ursprünglich angewandte Substanz unverändert wieder gewonnen werden konnte. Auch Versuche, ein dem Auramin entsprechendes Derivat zu erhalten, blieben erfolglos.

Aus den hier beschriebenen Beobachtungen ergaben sich im Vergleich mit länger bekannten Erfahrungen einige nicht uninteressante Resultate.

I. $C_6H_4N(CH_3)_2$ [4]
CO [1]
$C_6H_4N(CH_3)_2$ [4]

bildet leicht ein Auramin.

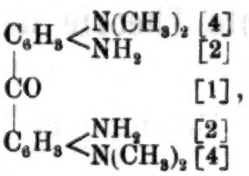
II. $C_6H_4N(CH_3)_2$ [2]
CO [1]
$C_6H_4N(CH_3)_2$ [2]

bildet kein Auramin, bleibt beim Erhitzen mit Chlorzink und Salmiak auf 150°—160° unverändert.

III. $C_6H_4NH_2$ [2]
CO [1]
$C_6H_4NH_2$ [2]

giebt erst bei längerem Erhitzen über 170° mit Chlorzink Acridon, und immer nur in kleiner Menge.

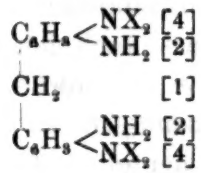
IV.



giebt spontan ein Acridonderivat.

V. o-Amidodiphenylmethan liefern erst beim Ueberleiten seines Dampfes über schwach glühendes Bleioxyd Acridin, und Di-o-diamidodiphenylmethan erweist sich gleichfalls als sehr beständig.

VI. Verbindungen vom Typus



gehen sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak in Hydroacridinderivate über, die schon durch den Luftsauerstoff in die bekannten Acridinfarbstoffe übergeführt werden.

Es scheint wohl berechtigt, die Beständigkeit der beiderseitig o-substituirten Benzophenonderivate zu Hydroxylamin und Phenylhydrazin auf sterische Verhältnisse zuruckzuführen. Andererseits steht der leichten Zersetzbarkeit der beiderseitig in Ortho- und Parastellung substituirten Diphenylmethan- und Benzophenonderivate die grosse Beständigkeit der beiderseitig nur o-substituirten Verbindungen gegenüber. In welcher Art hier sterische Verhältnisse eine Rolle spielen, verdient wohl eingehendere Untersuchung.

Ueber die sogenannte Theorie der Partialvalenzen;

von

Emil Erlenmeyer jun.

Wie ich bereits in meiner Abhandlung:[1]) „Ueber die Addition von Wasserstoff und anderen einfachen Molekülen an ungesättigte Verbindungen“ hervorgehoben habe, halte ich es für einen Fortschritt, wenn Thiele[2]) darauf hinweist, dass nicht nur die Atomgruppirung

$$C{=}C{-}C{=}C,$$

an den endständigen Kohlenstoffatomen Wasserstoff zu addiren im Stande ist, sondern dass auch andere analog constituirte Gruppen in der gleichen Weise sowohl Wasserstoff als auch andere einfache Moleküle anzulagern und abzuspalten vermögen.

Wie aber die experimentellen Daten von Thiele und anderen ergeben haben, handelt es sich hier nicht um ein Gesetz, vielmehr nur um eine Regel mit Ausnahmen. Noch viel weniger aber lässt sich diese Verallgemeinerung als Theorie ansprechen.

Von dieser Regel, betreffend das Additionsvermögen der conjugirten Systeme

$$R_1{=}R_2{-}R_3{=}R_4,$$

ist streng zu unterscheiden die Thiele'sche Theorie der Partialvalenzen, welche gestatten soll, diese Additionsvorgänge zu erklären, ja sogar vorauszusehen.

Ich werde zu zeigen haben, dass die Theorie der Partialvalenzen keine Theorie ist, indem man mit ihr Alles erklären kann und dass sie somit in keiner Weise eindeutig irgend welche Reaction voraussagen lässt.

Für die Existenz und Reactionsweise seiner Partialvalenzen mit atombindender Kraft hat auch neuerdings Thiele keinen einzigen experimentellen Beweis erbracht und ich behaupte nach wie vor, dass er auch in Zukunft nicht im Stande sein wird, einen solchen zu bringen.

---

[1]) Ann. Chem. **316**, 43. [2]) Das. **306**, 87.

Die Theorie der Partialvalenzen, so wie sie von Thiele aufgestellt wurde, hat sich nicht, wie man denken könnte, aus der Valenzlehre ergeben, sie ist vielmehr eine von der Idee, dass die einzelne Valenz eine in beliebige Componenten zerlegbare Kraft sei, abgeleitete Vorstellung.

Diese Theorie enthält eine directe Gefahr für die weitere Entwicklung unserer theoretischen Anschauungen, und ich halte es daher für Pflicht, dieselbe zu bekämpfen.

Zur Bekämpfung dieser Theorie, die selbst nicht experimentell gestützt ist, braucht es aber nicht, wie Thiele meint, neuer experimenteller Daten, sondern eine einfache Ueberlegung an der Hand des bekannten Thatsachenmaterials genügt.

Wenn Thiele nur den Satz aufgestellt hätte: Reagirende Moleküle müssen ausser den intramolekular wirkenden Kräften auch noch nach aussen wirkende Kräfte zur Verfügung haben, welche den Anstoss zur Reaction geben, so hätte ich ihm vollkommen beigestimmt, selbst wenn er dieselben mit dem wenig passenden Namen „Partialvalenzen" bezeichnet hätte.

Diesem Gedanken habe ich bereits in meiner ersten Abhandlung[1]) Ausdruck verliehen, indem ich an einer Reihe von Beispielen zeigte, dass man mit demselben Recht wie bei den ungesättigten Verbindungen auch bei den gesättigten Verbindungen solche nach aussen wirkende Kräfte annehmen müsse. Ich fasste dieses Resultat zusammen in dem Satz: Die Annahme von Partialvalenzen ist daher entweder entbehrlich oder sie muss verallgemeinert werden.

Trotz meiner Anerkennung des Fortschrittes, welcher in der erweiterten Anschauung von dem Additionsvermögen conjugirter Doppelbindungen liegt, glaubte Thiele, für seine Theorie von den Partialvalenzen eine Lanze brechen zu müssen, und machte noch weiter den Versuch, meine stereochemischen Anschauungen, welche unter anderem in ungezwungener Weise das Additionsvermögen conjugirter Doppelbindungen illustriren, zu widerlegen.

Ich muss deshalb diesmal noch mehr als das erste Mal auf die Theorie von den Partialvalenzen eingehen und in

[1]) A. a. O. S. 49 u. flg.

zweiter Linie die Angriffe, die Thiele auf meine Anschauungen gemacht hat, zurückweisen.

Zu ersterem Zwecke wollen wir uns zuerst die Aussprüche Thiele's vor Augen führen, welche er über die von ihm vertretene Theorie der Partialvalenzen festgelegt hat.

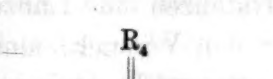
So schreibt Thiele:[1]) „Die Anschauungen über ungesättigte Verbindungen, die ich nachstehend entwickle, werden vielleicht Manchem recht gewagt erscheinen. Hält man aber daran fest, dass eine Theorie ja nichts anderes ist als ein Aussichtspunkt, welcher gestatten soll, bekannte Thatsachen einheitlich zu übersehen und neue Thatsachen vorauszusehen, ein Aussichtspunkt, dessen Werth und Bedeutung sich natürlich mit den Fortschritten der Wissenschaft ändern kann, so scheint mir, dass meine Anschauungen diesen beiden Anforderungen genügen.

Sie gestatten eine Reihe scheinbar gänzlich heterogener Erscheinungen von einem gemeinsamen Principe aus zu erklären und eine Reihe von Folgerungen liess sich experimentell bewahrheiten, Folgerungen, die nach den gewöhnlichen Vorstellungen durchaus nicht vorauszusehen waren."

Wenn man die Experimente näher nachsieht, so sieht man, dass sie alle ebenso gut gemacht werden konnten ohne die Theorie der Partialvalenzen. Kein einziges Experiment aber spricht für die Existenz von Partialvalenzen in dem Sinne von Thiele.

Noch deutlicher klingt der Zweifel an der eigenen Meinung hervor bei dem Ausspruch Thiele's auf Seite 111: „Es klingt diese Anschauung schon etwas abenteuerlich, indessen lässt sich ihre Richtigkeit bei den aromatischen Verbindungen und in der offenen Reihe nachweisen."

Diese hier angezogene Anschauung besagt, dass in dem System



wie das folgende Schema zeigt,

[1]) Ann. Chem. **306**, 87.

bei R_2 und R_5

noch kleine Affinitätsreste vorhanden sind.

Ihre Richtigkeit soll sich nach Thiele experimentell beweisen lassen. Jeder Chemiker sollte denken, dass der Beweis dadurch erbracht würde, dass in bestimmten Fällen gerade an diese Affinitätsreste bei

R_2 und R_5

irgend welche Addenden herantreten.

Die als Beweis beigebrachten Experimente zeigen dagegen dass die Addenden nur bei

R_1 und R_4 resp. bei R_1 und R_2

herantreten.

Der experimentelle Beweis für die Bildung eines 1,2-Dibromids wird wie folgt mitgetheilt:

„Dasselbe (das 1,2-Dibromid) konnte zwar nicht isolirt werden, aber es liegen immerhin bestimmte Anhaltspunkte vor, dass es thatsächlich entsteht, aber sich sofort unter Abspaltung von BrH weiter verändert."

Dass ein solches Experiment nicht für eine Beweisführung herangezogen werden darf, liegt auf der Hand. Aber selbst wenn es gelänge, mit Sicherheit ein 1,2-Dibromid darzustellen, so würde dies doch nur zeigen, dass, wie so oft, so auch hier die doppelte Bindung 1,2 für sich allein reagiren kann, würde aber nie einen Beweis liefern für das Vorhandensein von Valenzen bei 2 und 5.

Die von mir geäusserte Meinung, dass Thiele bei der Betrachtung der conjugirten Systeme von Doppelbindungen auf die Idee der Partialvalenzen gekommen ist und sie dann zu übertragen suchte auf die sogenannten „einfachen Doppelbindungen", wurde dadurch hervorgebracht, dass die Partialvalenzen bei einfachen Doppelbindungen in den Ausführungen Thiele's so gut wie keine Rolle spielen, ja noch mehr, „einfache Doppelbindungen" sollen trotz der Partialvalenzen nicht fähig sein, für sich Wasserstoff zu addiren.

So schreibt Thiele auf Seite 102, dass $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren an der doppelten Bindung nicht weiter reducirbar sind.

Diese Behauptung steht im directen Widerspruch zu den Thatsachen, da die Reduction einer Menge von $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren gelungen ist.

Ueber das Additionsvermögen anderer „einfacher Doppelbindungen" finden sich in den Thiele'schen Abhandlungen keine Anhaltspunkte.

Dagegen sind die Erörterungen über die conjugirten Doppelbindungen um so umfangreicher. Aber gerade in Bezug auf die Interpretation des Reductionsvermögens dieser Systeme sehen wir die grösste Inconsequenz herrschen.

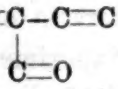
Von den vielen denkbaren conjugirten Doppelbindungssystemen werden die folgenden behandelt:

1. C=C–C=C,
2. C=C–C=O,
3. O=C–C=O.

Ferner von längeren Systemen

4. C=C–C=C–C=O,
5. O=C–C=C–C=O,

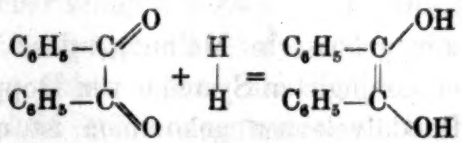
und endlich das verzweigte System

6. 

In Bezug auf das Doppelbindungssystem

O=C–C=O,

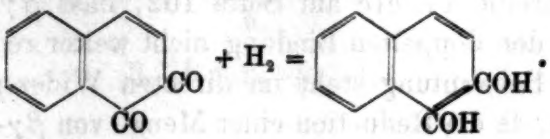
welches sich im Benzil vorfindet, das nach Thiele in der folgenden Weise reducirt wird:[1])



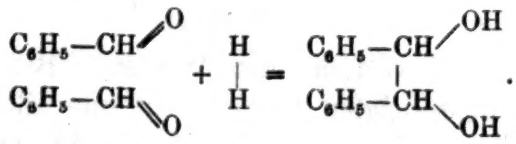
habe ich in meiner ersten Abhandlung darauf hingewiesen, dass diese Reductionsweise vollkommen analog ist der Reduction von Benzaldehyd zu Hydrobenzoïn:[2])

---

[1]) Ein absolut analoger Fall war bereits vor Thiele bekannt, nämlich die Reduction des β-Naphtochinons:

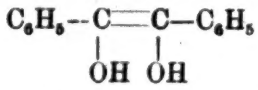


[2]) A. a. O. S. 54.



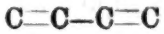
Dieselbe Ansicht wie ich vertritt auch **A. Werner** in seinem Aufsatze:[1]) „Der Stand der Chemie am Beginne des XX. Jahrhunderts". Derselbe schreibt:

„Es soll bei dieser Gelegenheit nicht verschwiegen werden, dass man in Bezug auf die Beurtheilung sogenannter „conjugirter Systeme" doch sehr vorsichtig sein muss, speciell wenn es sich um die Uebertragung der Vorstellung auf Moleküle mit fremden Atomen handelt, denn die Reduction des Benzils zu



ist doch nur eine normale Pinakonreduction, die auch auf anderer Grundlage eine genügende Erklärung findet."

Was die Gruppe



betrifft, so weist **Thiele** auf Seite 90 und nochmals auf Seite 95 darauf hin, dass dieselbe wie folgt Wasserstoff addirt:

Diese Reductionsweise ist gefolgert aus der Reduction der Piperinsäure und der Muconsäure.

Wie **Baeyer** in seiner Rede[2]) zur Eröffnung des Hofmann-Hauses mittheilt, hat er die von ihm und **Rupe** aufgefundene Reductionsweise der Muconsäure durch die Anziehung der Carboxylgruppen auf die Wasserstoffatome zu erklären gesucht. Er fährt dann fort: „**Thiele** zeigte darauf, dass die Anwesenheit der Carboxyle für das Eintreten solcher Additionen in der 1,4-Stellung nicht massgebend ist und die Addition von Wasserstoff oder Brom auch bei Abwesenheit der Carboxyle in der 1,4-Stellung erfolgt."

Bis Seite 95 der **Thiele**'schen Abhandlung sind allerdings die Carboxyle ohne Einfluss auf das Additionsvermögen an das System

---

[1]) Chem. Zeitschr. I. 4.

[2]) Sonderheft der Ber. 1901, LXIII.

$$C{=}C{-}C{=}C,$$

auf Seite 96 aber wird mit den Worten: „Bei der Reduction der doppelt ungesättigten Säuren liegt nun allerdings, wie ich im Folgenden zeigen werde, der Fall nicht ganz so einfach, da auch das Carbonyl des Carboxyls eine Rolle spielt;“ eine neue Hypothese vorbereitet, welche dann von Seite 99 an im Anschluss an die Besprechung des Systems

$$C{=}C{-}C{=}O$$

zur weiteren Entwicklung gelangt.

Während also bis Seite 95 die Hypothese, welche auch Baeyer citirt hat, Geltung hatte, dass das System

$$C{=}C{-}C{=}C$$

ohne Carboxyl in der folgenden Weise Wasserstoff zu addiren im Stande ist:

$$C{=}C{-}C{=}C \longrightarrow CH{-}C{=}C{-}CH,$$

wird jetzt eine zweite ganz anders lautende Hypothese hinzugefügt, dass auch die Gruppen

$$C{=}C{-}C{=}C$$

nur in Verbindung mit Carboxyl Wasserstoff addiren könne, also gerade das Gegentheil von dem, was Baeyer citirt hat.

Mit Hülfe dieser beiden Hypothesen kann man nun leicht alles erklären. Je nachdem wie die Substanzen gerade reagiren, bedient man sich entweder der Hypothese 1, oder wenn diese nicht passen sollte, dann verwendet man eben die Hypothese 2.

Als Ausnahmen erscheinen dann nur die Fälle, von denen auch Thiele einige anführt, wo bei conjugirten Systemen eine Doppelbindung für sich allein reagirt.

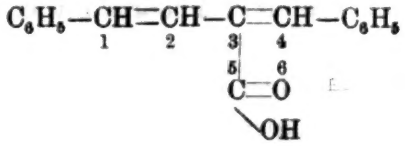
Wie wenig consequent auch sonst die Thiele'sche Interpretationsweise ist, zeigt sich sehr deutlich auf Seite 102. Der erste Absatz dieser Seite lautet:

„Gegen Wasserstoff ist es (das Carboxyl) allerdings nur noch selten additionsfähig und dementsprechend sind einfach $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren häufig nicht recht mit Natriumamalgam reducirbar.“

Der letzte Absatz derselben Seite heisst: „Diese Anschauung erklärt ohne Weiteres, warum nur $\alpha\beta$-ungesättigte Carbonsäuren durch gelinde Reduction angreifbar sind.“

Wenn nur $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren durch gelinde Reduction angreifbar sind, so heisst das doch, sie sind leicht, ja sogar am leichtesten angreifbar. Oben war aber das Gegentheil behauptet worden!

Die Carboxylgruppe muss bei den Thiele'schen Ausführungen überall helfend einspringen. Wie oben mitgetheilt, soll die geringe Additionsfähigkeit derselben erklären, warum $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren nur schwer reducirt werden, ganz anders aber auf Seite 112, wo von der Säure

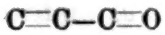


die Rede ist.

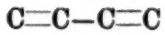
Thiele schreibt: „An dem System 1, 2, 3, 4 (das ist dasselbe System, von dem Baeyer a. a. O. behauptet hat, dass es nach Thiele auch ohne Carboxyl Wasserstoff in 1,4-Stellung addiren könne) findet Wasserstoff keinen Angriffspunkt, weil ihm der Sauerstoff (des Carboxyls) fehlt, dagegen ist es befähigt, sich an das System 4, 3, 5, 6 zu addiren."

Im Gegensatz zu der oben citirten geringen Additionsfähigkeit der Carboxylgruppe, soll dieselbe hier allein ausschlaggebend für den Verlauf der Reduction sein. Da der Versuch hier gelehrt hat, dass die Hypothese 1 nicht zu verwenden ist, so muss zur Erklärung des Reductionsverlaufs die Reservehypothese 2 herhalten.

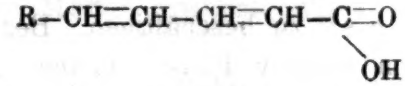
Hält man aber einmal an dieser Annahme fest, dass die Gruppe



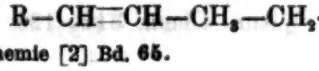
bei der Reduction vor der Gruppe



bevorzugt wird, so liegt kein Grund vor, warum dieselbe Gruppe nicht auch bei den Säuren der Formel



bevorzugt werden sollte. Es sollten also diese Säuren ebenso gut ein Reductionsprodukt der Formel



bilden können. Man sieht also auch hier wieder einen entschiedenen Widerspruch.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die Thiele'sche Theorie aus zwei scharf auseinander zu haltenden Hypothesen besteht, welche in ihrer Vielseitigkeit die allerverschiedensten Additionsmöglichkeiten zulassen.

Mag also die Addition an conjugirte Doppelbindungen verlaufen wie sie will, sie wird immer nach der Theorie von Thiele verlaufen.

Dass man aber von einer Theorie etwas anderes verlangen muss, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Das Resultat aller bisherigen Untersuchungen über das Additionsvermögen conjugirter Systeme von Doppelbindungen bleibt also nach wie vor dasselbe, welches ich bereits in meiner ersten Abhandlung gekennzeichnet habe mit den Worten:[1])

„Die Addition von einfachen Molekülen wie Wasserstoff oder Halogen an die Doppelbindungssysteme der allgemeinen Formel:

$$R_1{=}R_2{-}R_3{=}R_4$$

kann in dreierlei Weise erfolgen:

I. $R_1{-}R_2{=}R_3{-}R_1$ (H, H).

II. $R_1{-}R_2{-}R_3{=}R_4$ (H, H).

III. $R_1{=}R_2{-}R_3{-}R_4$ (H, H).

Welcher Reactionsverlauf eintritt, lässt sich nicht voraussehen, sondern muss von Fall zu Fall durch das Experiment entschieden werden.

In zweiter Linie habe ich mich jetzt mit der neuesten Abhandlung Thiele's[2]) zu beschäftigen. Bezüglich des ersten Theils derselben, in welcher Thiele meinen Angriff auf seine Theorie zurückzuweisen sucht, kann ich mich auf die Besprechung weniger Punkte beschränken.

[1]) A. a. O. S. 48. [2]) Ann. Chem. 319, 129.

Auf Seite 131 schreibt Thiele:

„Für die directe Wasserstoffaddition kommt erfahrungsgemäss

C=C–C=C

nur ganz ausnahmsweise in Betracht. Dagegen tritt sie leicht ein bei

C=C–C=O

(oder wie in vielen doppelt ungesättigten Säuren bei

C=C–C=C–C=O).

Hiermit giebt Thiele zu, dass die Additionen sehr verschiedenartig verlaufen können und vor allem, dass er dies verschiedenartige Additionsvermögen aus der Erfahrung gefolgert hat und nicht aus seiner Theorie.

Trotz dieses Geständnisses fährt er fort:

„Sie (d. h. die Wasserstoffaddition) verläuft daher bei der Dibenzalpropionsäure wie folgt:

$C_6H_5-CH=C(-O=C-OH)-CH=CH-C_6H_5$ $C_6H_5-CH_2-CH(-OC-OH)-CH=CH-C_6H_5$

Dieser Reductionsverlauf steht also nicht im Gegensatz zu meiner Theorie, wie Erlenmeyer glaubt, sondern ist eine directe Folgerung daraus.“

Wenn sich Thiele im Nachsatz consequent geblieben wäre, hätte er schreiben müssen: Dieser Reductionsverlauf steht also nicht im Gegensatz zu der Erfahrung. Denn selbstverständlich hat ihn die Erfahrung, d. h. das Experiment und nicht die Theorie gelehrt, dass die Dibenzalpropionsäure in der angegebenen Weise Wasserstoff addirt.

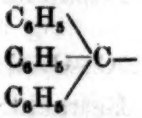
Auf Seite 133 schreibt Thiele:

„Diese Anschauung, dass man im Aethylen früher zwei freie Affinitäten annahm, lässt nicht erkennen, warum Verbindungen wie CH_3 nicht existenzfähig sind;“ weiter auf Seite 134 oben: „Die Annahme ganz freier Valenzen sagt mehr. Sie sagt, dass das freie Methyl existiren müsse, und diese Mehraussage ist experimentell falsch.“

Lässt denn, so muss ich Herrn Thiele fragen, die Anschauung, dass im Kohlenoxyd zwei freie Affinitäten vorhanden sind, erkennen, warum Verbindungen wie

$CCl_2=$, $CS=$, $CH_2=$

nicht existenzfähig sind. Lässt denn die von ihm selbst citirte Thatsache, dass



darstellbar ist, erkennen, warum CH_3- nicht existirt?

Eine solche Schlussweise scheint mir durchaus ungeeignet, die Frage nach dem Sein oder Nichtsein irgend welcher Moleküle zu entscheiden und ist daher falsch.

Wenn endlich Thiele Seite 135 meint, es liessen sich sehr mannigfaltig auf dem Papier Reactionsschemata construiren, so ist das entschieden nicht richtig. Auf Grund der Thatsachen lassen sich bisher nur die beiden von mir mitgetheilten Schemata aufstellen.

Zum Schluss habe ich einzugehen auf die Einwürfe, die Thiele meinen stereochemischen Modellen des Benzols, Naphtalins und Anthracens gemacht hat.

Die Besprechung meines Benzolmodells schliesst Thiele mit den Worten: „Das Modell von Erlenmeyer führt also in Bezug auf die einfachsten und bestbekannten Benzolderivate zu falschen Schlussfolgerungen, die sich noch beliebig vermehren liessen, also ist es selbst falsch."

Dazu habe ich zu bemerken, dass diese falschen Schlussfolgerungen nicht von mir, sondern von Thiele gezogen worden sind.

Dass sie falsch sind, ergeben die folgenden Betrachtungen.

Zunächst Thiele's Einwurf:

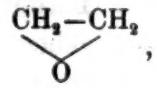
„Die p-Kohlenstoffatome befinden sich nun in seinem Modell in der gleichen Lage, wie die mittleren Kohlenstoffatome der Bernsteinsäure. Also muss die Terephtalsäure nothwendig ein Anhydrid bilden, ebenso wie die Bernsteinsäure. Auch die Isophtalsäure müsste ein Anhydrid bilden, denn wenn die Carboxyle sich hier auch nicht so nahe stehen wie in der thatsächlich anhydridbildenden Phtalsäure, so stehen sie sich immerhin sogar noch näher wie in der Bernsteinsäure."

Dieser Einwurf stützt sich auf die keineswegs bewiesene Hypothese (nicht Thatsache!), dass die Anhydridbildung allein abhängig sei von der benachbarten Stellung der wasserabspaltenden Gruppen.

Man wird mir zugegeben, dass man bis heute noch nichts mit Bestimmtheit weiss von den Ursachen, welche die Anhydridbildung bedingen.

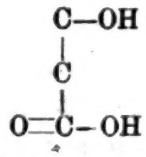
Dass die Annäherung der Gruppen sicher nicht die Ursache ist, ergiebt Folgendes:

Das Glycol giebt ein Anhydrid, das Aethylenoxyd

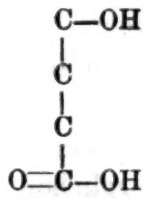


die Oxalsäure, bei der die OH-Gruppen genau so nahe gedacht werden können, giebt kein Anhydrid.

Die β-Hydroxysäuren gehen bekanntlich trotz der grösseren Nähe der OH-Gruppen



sehr viel schwerer in ein Lakton über als die γ-Hydroxysäuren:



Ebenso giebt die Malonsäure, bei der die Stellung der OH-Gruppen dieselbe ist, wie bei den β-Hydroxysäuren, kein Anhydrid, während die Bernsteinsäure leicht ein Anhydrid giebt.

Wir kennen ferner auch δ-Laktone und das Anhydrid der n-Glutarsäure, bei der die anhydridbildenden Gruppen noch weiter von einander gedacht werden müssen.

Daraus geht hervor, dass nicht die grösste Nähe der Gruppen die Anhydridbildung begünstigt, sondern dass dieselbe im Gegentheil leichter erfolgt bei grösserer Entfernung der anhydridbildenden Gruppen.

Bei den besprochenen Anhydridbildungen erhält man geschlossene Ketten oder Ringe; die Erfahrung hat nun gelehrt, dass sich 5 und 6 gliedrige Ringe leichter bilden und dass sie beständiger sind, als 3 und 4 gliedrige Ringe. Ebenso bilden sich Ringe mit 7 Gliedern sehr viel schwerer, als solche mit 5 oder 6 Gliedern. Noch viel schwieriger bilden sich com-

binirte Ringsysteme, so wie sie für eine Reihe von Alkaloïden und andere von der Natur gelieferte Produkte angenommen werden. Charakteristisch für diese combinirten Ringsysteme ist der Umstand, dass sie alle entweder vollständig oder doch wenigstens grösstentheils gesättigt sind. Vollständig ungesättigte Systeme dieser Art scheinen nicht zu existiren. Wenn nun Thiele behauptet, die Terephtalsäure müsste, wie die Bernsteinsäure, ein Anhydrid geben, so denkt er offenbar nicht daran, dass er damit die Bildung eines combinirten Systems von Ringen verlangt und zwar von ungesättigtem Charakter.

Er denkt ferner nicht daran, dass die Bernsteinsäure aus einem frei beweglichen System von Atomen besteht, während man das Gleiche von meinem Modell der Terephtalsäure nicht behaupten kann.

Der Schluss von der Anhydridbildung der Bernsteinsäure auf die nothwendige Anhydridbildung der Terephtalsäure ist ebenso falsch, als wenn ich auf Grund der Anhydridbildung des Glycols die Nothwendigkeit der Anhydridbildung des Brenzcatechins folgern wollte, oder auf Grund der Anhydridbildung der n-Glutarsäure die Anhydridbildung der Isophtalsäure verlangen würde.

Es handelt sich eben hier um Verhältnisse, die unter keinen Umständen mit einander verglichen werden dürfen und daher nicht als Beweismaterial gelten können.

Endlich aber mag noch daran erinnert werden, dass sowohl bei meinem Benzolmodell als bei der Formel von Thiele die 6 Wasserstoffatome auf den Ecken eines regulären Sechsecks liegen und somit die relativen Entfernungen von o-, m- und p-Stellen bei beiden Formeln dieselben sind, so dass man auch von der Terephtalsäure von Thiele eine Anhydridbildung erwarten dürfte, wenn dieselbe allein abhängig wäre von der relativen Entfernung der Gruppen.

Die von Thiele aus meiner Formel gezogenen Schlussfolgerungen sind also falsch und können nicht als Beweis gegen mein Benzolmodell angesehen werden.

Was nun die Benzolformel von Thiele betrifft, so hat dieselbe eine sehr grosse Schwäche.

Während bei den conjugirten Systemen von Doppelbindungen in offener Kette die an den Enden der Systeme übrig

bleibenden Partialvalenzen das Additionsvermögen dieser Systeme veranschaulichen sollen, zeigt die Benzolformel Thiele's keine disponiblen Partialvalenzen, da sich dieselben innerhalb des Moleküls ausgeglichen haben. Das Benzol Thiele's sollte daher in keiner Weise mehr fähig sein, Additionsreactionen zu zeigen. Diese Folgerung wird aber bekanntlich nicht durch die Thatsachen gestützt. Dieser Schwäche seiner Formel ist sich Thiele wohl bewusst, wenn er in einer Anmerkung[1]) schreibt: „Es erscheint nicht unmöglich, dass an den Kohlenstoffatomen des Benzols noch ein geringer Rest freier Affinität vorhanden ist, der die allerdings geringe Additionsfähigkeit des Benzols ermöglicht."

Es handelt sich also hier um die Einführung einer weiteren Hypothese speciell für das Benzol, da für dieses die ersten beiden Hypothesen nicht anwendbar sind.

Dass man unter solchen Umständen, wenn für jeden Fall eine Specialhypothese aufgestellt werden muss, nicht mehr von einer Theorie sprechen kann, liegt auf der Hand.

Die Besprechung meines Naphtalin- und Anthracenmodells schliesst Thiele mit den Worten: „Man sieht also auch hier bei den complexen aromatischen Systemen die grösste Nichtübereinstimmung mit den Thatsachen."

Das dürfte wohl richtiger heissen: die grösste Nichtübereinstimmung mit den von Thiele gefolgerten Annahmen.

Bezüglich meines Naphtalinmodells macht Thiele die Annahme, dass die mittlere Aethylenbindung vor allen leicht addiren soll. Gerade das Gegentheil lässt sich aus meinem Modell folgern.

Die von mir stereochemisch dargestellte Gruppe

C=C

hat, von der Kante des einen Tetraëders bis zur Kante des anderen gemessen, eine geringere Höhe als die stereochemisch zu denkende Gruppe

C–C

von Tetraëderfläche zur Tetraëderfläche. Wenn nun ein Uebergang stattfinden soll von

C=C

durch Addition in

[1]) Ann. Chem. **306**, 126.

C—C,

so ist das bei meinem Modell nur möglich, wenn gleichzeitig die beiden in der dichteren Lagerung befindlichen Gruppen

C=C–C=C

zu beiden Seiten von

C=C

diese ihre dichtere Lagerung aufgeben, d. h. also gerade das Verbundensein von

C=C

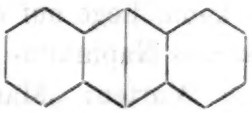
mit den dichter gelagerterten Gruppen

CH=CH–CH=CH,

welche bei meiner Zeichnung projicirt gedacht werden müssen, macht die C=C-Gruppe gegen herantretende Addenden inactiv.

Es steht somit das Verhalten des Naphtalins in bestem Einklang mit meinem Modell.

Von meinem Anthracenmodell verlangt Thiele, dass die mittelständige C—C-Gruppe:



den Sprengungsversuchen denselben Widerstand leisten sollte, wie einfach gebundene Kohlenstoffatome, demzufolge dürfte Anthracen nicht mit Natriumamalgam in $\gamma\gamma$-Dihydroanthracen übergehen.

Darf denn nach Thiele, wie Baeyer[1]) gefunden hat, der Diacetylendicarbonsäureester durch Reduction in 2 Mol. Propargyläther übergehen?!

$$CO_2C_2H_5–C\equiv C–C\equiv C–CO_2C_2H_5$$
$$CH_2OC_2H_5–C\equiv CH\ HC\equiv C–CH_2OC_2H_5.$$

Der Fall der Reduction des Diacetylendicarbonsäureesters zeigt ganz deutlich, dass unter Umständen gerade an den Stellen, wo Thiele keine Partialvalenz vermuthet, erst recht Additionsfähigkeit vorhanden ist.

Dieser Fall ist daher besonders geeignet, die Unrichtigkeit der Thiele'schen Ideen darzuthun.

Meine Betrachtungen haben also gezeigt, dass die Einwände, welche Thiele gegen meine stereochemische Dar-

[1]) Ber. 18, 674 u. 2271.

stellung des Benzols, Naphtalins und Anthracens gemacht hat, hinfällig sind, und ich kann daher verzichten, auf die Einwände, welche derselbe gegen die weiteren Folgerungen aus meiner Benzolanschauung erhoben hat, näher einzugehen.

Nur auf einen Punkt muss ich noch aufmerksam machen.

Thiele glaubt, dass mein Benzolmodell, — ich wiederhole, dass es dasselbe ist, wie das von Baeyer aufgestellte, — den Anschauungen der van't Hoff'schen Theorie nicht entspräche.

Die Annahme, welche ich gemacht habe, dass die Kohlenstoffatome sich in Folge ihrer Tetraëderform dichter gruppiren können, ist allerdings nicht von van't Hoff ausgesprochen worden, trotzdem befindet sich diese, als wie alle anderen von mir eingeführten Anschauungen, in Uebereinstimmung mit der van't Hoff'schen Theorie.

Die Bildung des Aethylens aus Alkohol ist nur zu verstehen, wenn sich die beiden Kohlenstoffatome des Alkohols einander nähern. Auf Grund dieser nothwendigen Folgerung aus der van't Hoff'schen Theorie bin ich zu der Annahme der dichteren Aneinanderlegung der Kohlenstoffatome gelangt.

Ganz unvereinbar dagegen mit den Grundsätzen der van't Hoff'schen Theorie sowohl als auch mit denen der Atomverkettungslehre ist, wie ein Blick auf dieses Modell ergiebt, das Modell von Sachse, welches Thiele als den stereochemischen Ausdruck seiner Formel ansieht.

Dass ich, wie Thiele ganz richtig vermuthet, auch nicht das Atommodell von Vaubel anerkennen kann, geht bereits aus meiner ersten Abhandlung hervor, wo dasselbe auf Seite 66, als den Thatsachen nicht entsprechend, verworfen wird.

Vor Allem ist dies Modell nicht im Stande, die Bildungsweisen des Benzols zu erklären.

Während die Bildung des Benzols aus Acetylen bei meinem Modell in der Weise vor sich geht, dass drei Gruppen der Form

sich verbinden, muss das Modell von Vaubel durch Verbindung von drei Gruppen der Form

entstanden gedacht werden.

Die Entstehung einer solchen Gruppe aus dem Acetylen ist unmöglich, und damit erscheint auch das Modell von Vaubel unmöglich.

Auf einige in dem experimentellen Theil der Thiele'schen Arbeiten gemachten Einwände werde ich bei anderer Gelegenheit eingehen.

Kürzlich hat sich auch Graebe[1]) über die Stereochemie des Benzols geäussert. Derselbe steht, wie auch ich, auf der Grundlage der Kekulé'schen Formel, die ich als Bildungsformel bezeichnet habe.

Bemerkenswerth ist die Annahme, welche Gräbe macht zur Erklärung der Nichtexistenz von isomeren 1,2 und 1,6-Diderivaten. Danach soll jedes Orthoprodukt, je nach der Art der Substituenten, eine ganz bestimmte Structur haben, und zwar entweder nach Formel 1 oder nach Formel 2:

„Sollte bei der Bildung eines Körpers, dem die Formel 1 entspricht, sich zuerst die Atomlagerung 2 bilden, so würden sich die doppelten Bindungen umlagern, und umgekehrt, wenn für eine Verbindung 2 zuerst die Configuration 1 entsteht. Berücksichtigt man, dass beim Uebergang vieler labiler Modificationen in stabile, ausser dem Wechsel der Bindung noch eine Wanderung des Wasserstoffs erfolgt, und trotzdem diese Umlagerungen sich meist leicht vollziehen, so erscheint es durchaus wahrscheinlich, das Umwandlungen, die nur auf der

---

[1]) Ber. 35, 526.

Verschiebung doppelter Bindung beruhen und von keiner Atomwanderung begleitet sind, noch viel leichter eintreten müssen!"

Mit dieser Anschauung befinde ich mich in voller Uebereinstimmung, glaube aber, dass man sie noch erweitern kann.

Das von Graebe befürwortete Kekulé'sche Benzolmodell trägt nicht Rechnung der an vielen Benzolkörpern beobachteten näheren Beziehung der Para-Stellen im Vergleich zu den Meta-Stellen. Bei solchen Verbindungen halte ich es daher für wahrscheinlich, dass sich die para-C-Atome in einer anderen Lage befinden, als wie im Kekulé-Schema.

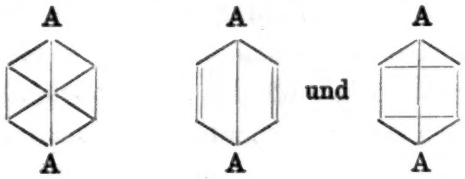
Als ebene Formeln kommen für diesen Fall die folgenden in Betracht:

1 2 3

Construirt man diese Formeln mit Hülfe des Tetraëder, so kommt man zu dem von mir befürworteten Benzolmodell, welches sich, wie ich gezeigt habe, ebenso gut aus der Kekulé'schen Bildungsformel erhalten lässt.[1])

Man kann nun die Graebe'sche Anschauung dahin erweitern, dass die verschiedenen Substitutionsprodukte nicht nur den Formeln

entsprechen, sondern dass andere durch die Formeln:



auszudrücken sind.

Alle diese Formeln können ohne Bindungswechsel in die Lage, wie sie mein Benzolmodell zeigt, übergehen. — Formel 1 zeigt diese Lage schon bei der Construction — und von da aus wieder zurück in die eine oder andere Formel.

[1]) An der Hand der Modelle kann man leicht sehen, dass die Formel 3 nicht identisch ist mit der Prismenformel.

Die Lage der Kohlenstoffatome in meinem Benzolmodell könnte man als Transformationslage bezeichnen. Man kann nun für ein und dasselbe Benzolderivat annehmen, dass unter verschiedenen Bedingungen die Lage der Kohlenstoffatome eine verschiedene ist. So kann sich das Molekül der Terephtalsäure bei niedriger Temperatur in dem dichteren Zustande befinden, bei höherer Temperatur dagegen in die Lage der Bildungsformel übergehen und um diese Lage Schwingungen ausführen.

Ebenso können verschiedene Benzolderivate unter den gleichen äusseren Bedingungen eine den 5 Formeln entsprechende verschiedene Lagerung der Kohlenstoffatome aufweisen.

Dieselbe Annahme würde dann auch für die conjugirten Systeme von Doppelbindungen zu machen sein, d. h. dass dieselben nur unter bestimmten Bedingungen in der dichteren Lage verharrend, unter anderen Bedingungen aber und bei Anwesenheit bestimmter Radicale auch in der weniger dichten Lagerung reagiren können. Hierdurch würde es auch verständlich, warum conjugirte Systeme sehr häufig nur mit einer Doppelbindung reagiren.

Ich glaube nicht, dass durch diese Annahmen meine früher mitgetheilten Anschauungen eine wesentliche Veränderung erfahren, vielmehr erscheint der folgende, in meiner ersten Abhandlung mitgetheilte Passus nur etwas näher ausgeführt:

„Nach dem Mitgetheilten glaube ich, dass das angeführte Benzolmodell allen Anforderungen entspricht, die man überhaupt an eine Formel stellen kann.

Durch seine Ableitung von dem Kekulé'-schen Benzolschema vermag es die Bildungsweisen des Benzols und der aromatischen Körper auf einfache Weise zu erklären. Bei den Reactionen aber können sich die aromatischen Körper so verhalten, wie es den 5 Formeln, die das Modell in sich begreift, entspricht."

Strassburg i. E., Chem. Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

Ueber die Entschweflung von Aryldithiocarbamaten;

von

Gustav Heller und Wilhelm Bauer.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.)

Die Bildung einer krystallisirten Verbindung aus Anilin, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak ist zuerst von Hlasiwetz und Kachler[1]) constatirt worden, doch sind dieselben über die Zusammensetzung der Substanz nicht ins Klare gekommen. S. M. Losanitsch[2]) hat dann später die Entstehung dieses Körpers und seine Eigenschaften näher studirt und gefunden, dass beim Zusammengeben der oben erwähnten Agentien phenyldithiocarbaminsaures Ammoniak von der Formel $C_6H_5NHCSSNH_4$ sich bildet. Die gleiche Reaction ist auf fast alle primären aromatischen Basen übertragbar und die so entstehenden Carbamate sind verschiedener Umsetzungen fähig. Schon Hlasiwetz und Kachler beobachteten, dass ihre Verbindung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf 100° zersetzt wird, wobei hauptsächlich Thiocarbanilid entsteht. Losanitsch hat diese Angabe bestätigt gefunden und wir können hierzu bemerken, dass auch die wässrige, sowie die alkoholische Lösung des Salzes nicht, wie aus der Losanitsch'schen Angabe hervorzugehen scheint, bei gewöhnlicher Temperatur rasch, sondern erst ganz allmählich in derselben Weise zerfällt. Er hat ferner beobachtet, dass das Kupfersalz der Phenyldithiocarbaminsäure beim Ueberleiten von Wasserdampf Phenylsenföl in guter Ausbeute liefert. Auch diese Reaction ist schon früher bemerkt worden; Rathke[3]) war es, welcher zuerst die Abspaltung von Phenylsenföl beim Erhitzen des Kupfer- und Kaliumsalzes der Phenyldithiocarbaminsäure beobachtet hat.

Die Reihe der in einfacher Weise erzielbaren Umsetzungen der Carbamate ist aber damit nicht erschöpft.[4]) Durch Aenderung der Reactionsverhältnisse lässt sich auch, wie wir ge-

---

[1]) Ann. Chem. **166**, 142. [2]) Ber. **24**, 3021.
[3]) Ber. **11**, 960. [4]) Vgl. J. v. Braun, Ber. **35**, 817.

funden haben, eine Umformung im Sinne folgender Gleichung erzielen:

$$R.NHCSSNH_4 = R.NHCSNH_2 + H_2S.$$

Die Versuchsbedingungen, unter welchen diese Umsetzung gelingt, sind folgende:

Das Dithiocarbamat wird in Wasser gelöst und mit einer frisch gefällten neutralen Suspension von Bleicarbonat (1 Mol.) versetzt. Die Entschwefelung findet schon allmählich bei Zimmertemperatur statt; in der Regel wurde aber auf 40°—50° erwärmt, wobei das Bleicarbonat zunächst eine gelbe bis braune Farbe annahm, welche allmählich der eigentlichen Bleisulfidfarbe Platz machte. Die Temperatur wurde zugleich langsam gesteigert und die Masse nach ca. einviertelstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade heiss filtrirt; aus dem Filtrat scheidet sich der gebildete Monoarylthioharnstoff beim Erkalten entweder direct oder nach vorheriger Concentration der Flüssigkeit in krystallisirter Form ab. Ist das Produkt schwer löslich, so muss das gebildete Bleisulfid wiederholt mit geeigneten Lösungsmitteln ausgekocht werden. Die Bildung von Senfölen ist bei dieser Reaction nie ganz zu vermeiden; in den meisten Fällen wiegt sie sogar vor und es gelingt dann leicht, diese Körper, welche in Wasser kaum löslich sind, aus dem Bleisulfid durch Extraction mit Alkohol oder anderen Lösungsmitteln zu isoliren.

Die Bildung der Thioharnstoffe ist kein secundärer Vorgang; denn die Reaction, welche zwischen Senfölen und Ammoniak in concentrirter Lösung leicht erfolgt, tritt unter den angegebenen Versuchsbedingungen höchstens spurenweise ein. Ja auch bei Zugabe von viel überschüssigem Ammoniak vor der Entschweflung findet sich unter den Reactionsprodukten immer Senföl, wenn auch in procentual geringerer Menge.

Die Monoarylthioharnstoffe lassen sich nun, wie schon A. W. Hofmann[1]) gezeigt hat, durch weiteren Verlust eines Moleküls Schwefelwasserstoff beim Entschwefeln in alkalischer Lösung in Cyanamide überführen und es ergab sich, dass diese Reaction sich mit der vorher beschriebenen combiniren lässt, und man so in einer Operation von den Dithiocarbamaten

[1]) Ber. 3, 266.

zu den Monoarylcyanamiden gelangen kann. Man verfährt dann in der Weise, dass das Ammonsalz der Dithiocarbaminsäure in der 2—5 fachen Menge Wassers, unter Zusatz einer Lösung derselben Menge Alkali als Salz angewandt worden ist, gelöst wird, worauf man die Entschweflung in derselben Weise, wie vorhin beschrieben, mit zwei Molekülen Bleicarbonat durchführt. Zweckmässig erwärmt man aber zum Schluss nicht über 60°, da das gebildete Cyanamid bei höherer Temperatur leicht Wasser addirt und in Arylharnstoff übergeht. Ob die Reaction vollendet ist, ersieht man daraus, dass eine Probe nach dem Filtriren auf Zusatz von Bleicarbonat beim Erwärmen sich nicht mehr schwärzt. Ist dies der Fall, so wird filtrirt, worauf sich beim Erkalten etwa gebildeter Harnstoff abscheidet. Das Filtrat hiervon wird mit Essigsäure versetzt und dadurch das gebildete Cyanamid ausgefällt. Es ist immerhin auffallend, dass bei Gegenwart von freiem Alkali doch die Reaction eintritt, welche das Vorhandensein des Ammonsalzes, resp. eine Annäherung der Jonen desselben voraussetzt; durch Zusatz von Ammoniak zur alkalischen Lösung lässt sich meistens die Ausbeute steigern. Offenbar wird dadurch der zwischen Kali- und Ammonsalz bestehende Gleichgewichtszustand zu Gunsten des letzteren verschoben.

Schliessich haben wir in einigen Fällen bei der Entschweflung des Carbamats zu Cyanamid die Diarylharnstoffe unter den Reactionsprodukten isoliren können. Die Bildung derselben ist so zu erklären, dass aus dem Dithiocarbamat beim Erhitzen zunächst theilweise Dithioharnstoff entsteht, welcher dann weiter entschwefelt wird.

Eine anormale Reaction haben wir nur in einem Falle, nämlich beim Phenylhydrazin, gefunden, worauf hier hingewiesen werden möge.

Wie man sieht, ist die Zahl der aus den Ammoniumdithiocarbamaten darstellbaren Verbindungen erheblich grösser und wir haben bei der Mehrzahl der untersuchten Basen die verschiedenen Reactionsprodukte isolirt und sie, soweit schon bekannt, mit den in der Litteratur beschriebenen Körpern verglichen.[1])

---

[1]) Es möge hier darauf hingewiesen sein, dass es zwecklos ist, geringe Abweichungen in den Schmelzpunkten zu registriren, und sind

Bezüglich des Verfahrens ist zu bemerken, dass dasselbe als Darstellungsmethode zweckmässig dann Verwendung finden kann, wenn es sich darum handelt, aus primären aromatischen Basen rasch die Cyanamide darzustellen; mann entschwefelt dann in alkalischer Lösung unter Zugabe von überschüssigem Ammoniak und erhält so leicht Ausbeuten von 30%—40% der Theorie in Bezug auf die angewandte Base. Ferner ist zu empfehlen, die dithiocarbaminsauren Ammonsalze in Folge ihrer verschiedenen leicht erzielbaren Umsetzungen mehr als bisher zur Charakterisirung von primären aromatischen Basen zu verwenden. Man verfährt dann derart, dass man das zuerst dargestellte Dithiocarbamat einestheils durch Erhitzen der wässrigen Lösung in Diarylthioharnstoff überführt, anderntheils durch Entschwefeln als Monoarylthioharnstoff resp. Senföl charakterisirt.

Von den Cyanamiden wurde das bis jetzt noch nicht beschriebene p-Tolylderivat eingehend untersucht. Ausserdem konnten wir mit Hülfe der Cyanamide eine Frage von allgemeinerem Interesse experimentell prüfen. Markwaldt[1]) hat den Nachweis geführt, dass der Thioharnstoff aus Phenylsenföl und Toluidin identisch ist mit der aus Tolylsenföl und Anilin dargestellten Verbindung. W. Weith und B. Schröder[2]) fanden nun, dass durch Einwirken von salzsaurem Anilin auf Phenylcyanamid beim Erhitzen in alkoholischer Lösung Diphenylguanidin entsteht. Nach der sich hieraus ergebenden und durch andere Synthesen gestützten Constitution der Guanidine musste die Substanz, welche aus dem Cyanamid der aromatischen Base R und Base R_1 entsteht, identisch sein mit derjenigen, welche aus R_1NHCN und Base R sich bildet. Dies ist auch in der That der Fall, denn von den Verbindungen

a) aus o-Toluidin und p-Tolylcyanamid,
b) aus p-Toluidin und Phenylcyanamid,
c) aus Anilin und o-Tolylcyanamid,

---

diesbezügliche abweichende Beobachtungen nur aufgeführt, wenn die eigene Wahrnehmung eine Differenz von mindestens 3 Graden ergab.

[1]) Ber. 25, 3099. [2]) Das. 7, 946.

e) aus p-Toluidin und o-Tolylcyanamid,
f) aus Anilin und p-Tolylcyanamid,
g) aus o-Toluidin und Phenylcyanamid

sind stets je zwei, nämlich a) und e), b) und f), c) und g) identisch.

Experimenteller Theil.

Versuche mit Anilin.

Das phenyldithiocarbaminsaure Ammonium ist schon von Freund[1]) in besserer Ausbeute als von Losanitsch erhalten worden; wir haben beim Zusammengeben von 55,8 Grm. Anilin, 54 Grm. Schwefelkohlenstoff und 60 Grm. wässrigem Ammoniak unter Kühlung und nachheriger Zugabe von etwa 60 Grm. Alkohol 98 Grm. Salz = 88% der Theorie erhalten. Das Produkt ist fast weiss, löst sich in der vierfachen Menge Wasser von 35°—40° ohne wesentliche Zersetzung und krystallisirt aus dieser Lösung beim Stehen theilweise in schön ausgebildeten Prismen wieder aus; erst nach mehreren Wochen ist die Flüssigkeit zum grossen Theil in Diphenylthioharnstoff übergegangen.

Der Monophenylthioharnstoff entsteht, wenn das eben erwähnte Dithiocarbamat in der fünffachen Menge Wassers gelöst und in der anfangs beschriebenen Weise entschwefelt wird. Aus dem Filtrat vom Bleisulfid scheidet sich der Harnstoff beim Erkalten krystallisirt ab; die Menge des erhaltenen Produktes betrug 43% der Theorie. (Der übrige Theil des Dithiocarbamats ist als Senföl vorhanden, welches sich aus dem Bleisulfid mit Wasserdampf übertreiben lässt.) Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt 154° und die übrigen Eigenschaften der Verbindung; auch lieferte die Analyse entsprechende Zahlen:

0,2039 Grm. Substanz, über H_2SO_4 getrocknet, gaben, mit CuO verbrannt, 32,9 Ccm. N bei 18° und 747 Mm.

Berechnet für $C_7H_8N_2S$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 18{,}42$	18,60 %.

[1]) Ann. Chem. 285, 199.

Das Phenylcyanamid wurde nach der oben gegebenen Vorschrift dargestellt und durch Essigsäure aus der alkalischen Lösung abgeschieden; Bildung von Phenylharnstoff hatte nicht stattgefunden. Das Cyanamid zeigte alle Eigenschaften des bekannten Präparates, jedoch ist bezüglich des Schmelzpunktes, über den die Litteraturangaben sehr variiren, zu bemerken, dass derselbe nicht scharf ist; reinste, durch Einrühren in heisses Wasser und sofortiges Kühlen der filtrirten Flüssigkeit in Eiswasser wiederholt umkrystallisirte Präparate erweichen schon bei ca. 34° und schmelzen erst völlig bei 41,5°; erhitzt man rasch, so lässt sich auch der Schmelzp. 47° von Hofmann erzielen. Der Stickstoffgehalt entsprach dem für die Formel $C_7H_6N_2 + {}^1/_2H_2O$ verlangten.

0,16 Grm. der lufttrocknen Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 30,25 Ccm. N bei 17° und 742 Mm.

Berechnet:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 22{,}05$	22,02 %.

Versuche mit o-Toluidin.

Das o-Tolyldithiocarbamat entsteht in derselben Art, wie vorher angegeben, nur bildet sich dasselbe etwas langsamer; die Analyse des filtrirten, mit Alkohol und Aether gewaschenen Produktes ergab:

0,1996 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,6 Ccm. N bei 26° und 741 Mm.

Berechnet auf $C_8H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 14{,}00$	13,72 %.

Die Ausbeute betrug hier nur gegen 70% der Theorie und ist dies einestheils darauf zurückzuführen, dass das Salz leichter löslich ist als die entsprechende Anilinverbindung, anderntheils scheint aber auch die Reaction zwischen o-Toluidin und Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur verhältnissmässig leicht zur Bildung von Ditolylthioharnstoff zu führen, denn aus dem alkoholischen Filtrat des Carbamates schieden sich nach zweitägigem Stehen seidenglänzende Krystallnadeln in grösserer Menge ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblos waren, den Schmelzpunkt 158°[1]) und die Eigenschaften jener Verbindung zeigten.

[1]) Ber. 12, 1854.

Der Mono-o-tolylthioharnstoff wurde in analoger Weise erhalten; das Filtrat vom Bleisulfid scheidet die Verbindung[1]) ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt 155° aufweist. Die Analyse ergab:

0,1762 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO 27,1 Ccm. N bei 17° und 727 Mm.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2S$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 17{,}47$	17,32 %.

Die Tendenz zur Bildung von o-Tolylsenföl ist hier grösser, denn die Ausbeute an Thioharnstoff betrug nur ca. 10% des angewandten Dithiocarbamats.

Das o-Tolylcyanamid, welches bereits von Voltmer[2]) auf anderem Wege erhalten worden ist, entsteht durch vollständiges Entschwefeln des Dithiocarbamates in alkalischer Lösung. Das Filtrat scheidet zunächst beim Erkalten Mono-o-tolylharnstoff vom Schmelzpunkt 185° ab und mit Essigsäure wird dann weiter o-Tolylcyanamid in einer Ausbeute von 21% (in Bezug auf die angewandte Dithiocarbamatmenge) erhalten. Dasselbe wird aus Ligroïn umkrystallisirt, aus welchem sich zu Rosetten vereinigte Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 77° absonderten, die sich leicht in Alkohol und Aether lösen.

0,2144 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz, mit CuO verbrannt, ergaben 40,6 Ccm. N bei 17° und 727 Mm.

Berechnet auf $C_8H_8N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 21{,}21$	21,32 %.

Versuche mit p-Toluidin.

Das Ammoniumdithiocarbamat wird in fast theoretischer Ausbeute erhalten und löst sich in 4 Theilen Wasser von 35°, wobei schon der charakteristische Geruch des p-Tolylsenföls auftritt.

Der p-Tolylthioharnstoff bildet sich bei der Entschwefelung auch hier nur in geringer Menge. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte derselbe den Schmelzpunkt 182°[3]) und die Eigenschaften des von Staats erhaltenen Körpers.

---

[1]) Vgl. Staats, Ber. 13, 136.
[2]) Ber. 24, 381.
[3]) Staats, Ber. 13, 136.

Die Hauptmenge des Reactionsproduktes ist im Bleisulfid enthalten und wird durch Alkohol daraus extrahirt; bei starkem Kühlen scheidet das Lösungsmittel feine weisse Nadeln ab, welche bei 26° schmelzen und den charakteristischen Anisgeruch des p-Tolylsenföls zeigen.

0,231 Grm. (aus Alkohol umkrystallisirter) über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO 19,5 Ccm. N bei 15° und 730 Mm.

Berechnet auf C_8H_7NS:	Gefunden:
N = 14 = 9,4	9,61 %.

Paratolylcyanamid: Da die Verbindung noch nicht bekannt war, haben wir dieselbe in grösserer Menge isoliert[1]); zu dem Zwecke wurde das Dithiocabamat in 6 Theilen Wasser, 2 Theilen concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit und 2 Theilen Alkalilauge (1 : 2) gelöst und die Entschwefelung in beschriebener Weise durchgeführt. Die alkalische Lösung sondert zunächst Mono-p-tolylharnstoff in Blättern vom Schmelzpunkt 180° ab; Essigsäure fällt aus dem Filtrat farblose krystalline Blätter, welche durch Umlösen aus verdünntem Ammoniak gereinigt werden und sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, schwieriger in Ligroïn lösen. Die Ausbeute an Harnstoff betrug 3%, die an Cyanamid 33% der Theorie, bezogen auf die angewandte Menge p-Toluidin. Die Verbindung hat ausser sauren auch schwach basische Eigenschaften, sie löst sich in concentrirter Salzsäure und auf Zusatz von Wasser tritt Dissociation ein. In grossen wohlausgebildeten Prismen erhält man die Substanz, wenn man sie in Chloroform löst und mit Ligroïn bis zur Trübung versetzt; aus heissem Wasser sehr rasch umkrystallisirt, zeigte der Körper den Schmelzp. 69° und die Zusammensetzung $C_8H_8N_2$.

0,197 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,5239 Grm. CO_2 und 0,1088 Grm. H_2O. — 0,2064 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 39,3 Ccm. N bei 19,5° und 735,5 Mm.

Berechnet auf $C_8H_8N_2$:		Gefunden:
C_8 = 96 =	72,72	72,53 %
H_8 = 8 =	6,08	6,18 „
N_2 = 28 =	21,21	21,50 „
Mol. = 132 =	100,01	100,21 %.

[1]) Die Verbindung lässt sich auch leicht aus p-Tolylthioharnstoff gewinnen.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung zu der ammoniakalischen Lösung des Cyanamids in blättrigen Krystallen aus.

0,1836 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0834 Grm. Silber.

Berechnet für $C_8H_7N_2Ag$:	Gefunden:
Ag = 107,93 = 45,16	45,43 %.

Das Platindoppelsalz scheidet sich aus concentrirter alkoholischer Lösung nach $^1/_2$tägigem Stehen in orangerothen, länglichen Prismen ab, welche sich bei ca. 155° zersetzen. Der Platingehalt der Verbindung stimmte auf eine Formel, welche der von A. W. Hofmann[1]) beim Phenylcyanamidplatindoppelsalz angegebenen entspricht.

I. 0,188 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) hinterliessen nach dem Glühen 0,0466 Grm. Pt.
II. 0,1858 Grm. hinterliessen 0,0472 Grm. Pt.

Berechnet für die Formel	Gefunden:	
$(C_8H_8N_2.2HCl)_2.PtCl_4 = C_{16}H_{20}N_4Cl_6Pt$:	I.	II.
Pt = 194,8 = 26,09	25,80	26,06 %.

Das Benzoyl-p-tolylcyanamid wird durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid erhalten; aus Alkohol oder Gasolin umkrystallisirt, hat dasselbe den Schmelzp. 126°.

0,2287 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 24,9 Ccm. N bei 23° und 732,5 Mm.

Berechnet für die Formel	Gefunden:
$CH_3C_6H_4N(COC_6H_5)CN = C_{15}H_{12}ON_2$:	
N_2 = 28 = 11,87 %	12,10 %.

Die Ueberführung des p-Tolylcyanamids in p-Tolylthioharnstoff erfolgt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Benzollösung des Cyanamids, wobei die Verbindung ausfällt und sich als identisch mit p-Tolylthioharnstoff erweist.

Condensation mit Glycocoll: Gleiche Moleküle Cyanamid und Glycocoll wurden in wässrigem Alkohol gelöst und längere Zeit auf 50° erwärmt, wobei sich allmählich ein gelblicher Körper abscheidet, welcher von organischen Lösungsmitteln nicht aufgenommen wird, dagegen in verdünnter Salz-

[1]) Ber. 18, 3222.

säure sich löst. Die Verbindung bräunt sich bei 240° und schmilzt bei 262° unter lebhafter Gasentwicklung.

0,1325 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 24,8 Ccm. N bei 24° und 734 Mm.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_2N_3$:	Gefunden:
$N_3 = 42 = 20,3$	20,77 %.

Demnach ist das Produkt analog dem von Berger[1]) erhaltenen zusammengesetzt und als Glycolmono-p-tolylguanidin zu bezeichnen. Für den Nachweis des Glycocolls in verdünnten Lösungen scheint die Verbindung nicht unwichtig zu sein.

Polymerisirung: Der Beobachtung A. W. Hofmann's[2]) analog, welcher fand, dass Phenylcyanamid sich bei längerem Stehen oder schneller beim Erhitzen im Wasserbade polymerisirt, geht auch das p-Tolylcyanamid unter denselben Bedingungen in eine polymere Verbindung über, welche der Bezeichnung A. W. Hofmann's analog Tri-p-tolylisomelamin genannt sein möge. Während beim Stehen des Präparates der Schmelzpunkt desselben nur sehr allmählich ansteigt, erfolgt die Umwandlung rasch bei höherer Temperatur. Man erhält die polymere Verbindung am leichtesten, wenn man die Lösung in der achtfachen Menge Benzol ca. 24 Stunden lang erhitzt; nach dem Erkalten scheidet sich die entstandene Substanz in kleinen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 183° ab, welche unter dem Mikroskop als prismatische Stäbchen erscheinen. Die Ausbeute beträgt 50% des angewandten Cyanamids. Die Analyse der Verbindung zeigte, dass dieselbe ein Trimolekulares ist, welches mit einem Molekül Benzol krystallisirt.

0,2056 Grm. der lufttrocknen Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 0,5784 Grm. CO_2 und 0,129 Grm. H_2O.

0,1868 Grm. Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 28,4 Ccm. N bei 14,8° und 744 Mm.

Berechnet auf $(C_7H_7NHCN)_3 + C_6H_6 = C_{30}H_{30}N_6$:		Gefunden:
C_{30}	= 360 = 75,95	76,06 %
H_{30}	= 30 = 6,33	7,02 „
N_6	= 84 = 17,72	17,70 „
Mol.	= 474 = 100,00	100,78 %.

[1]) Ber. 13, 992. [2]) Ber. 3, 267 u. 18, 3223.

I. 0,1744 Grm. der ebenfalls lufttrocknen Substanz ergaben durch mehrstündiges Erhitzen im Luftbad auf 135°—140° 0,0293 Grm. Gewichtsverlust.

II. 0,1507 Grm. ergaben 0,0253 Grm. Gewichtsverlust.

Berechnet auf Benzol C_6H_6:	Gefunden:	
	I.	II.
$C_6H_6 = 78 = 16{,}46$	16,80	16,78 %.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Salzsäure, Eisessig und 50 procent. Essigsäure, schwer dagegen in Benzol, Toluol und verdünnten Alkalien. Das Krystallbenzol wird energisch festgehalten und entweicht erst nach längerem Erhitzen auf 135°—140°, wobei die Substanz schliesslich schmilzt. Die Versuche, das Molekulargewicht der Verbindung nach der Methode von Landsberger zu bestimmen, scheiterte an der relativ schweren Löslichkeit der Substanz.

Wir haben deshalb nach einem einfachen, leicht löslichen Derivat des Polymerisationsproduktes gesucht, um die Molekulargrösse der Verbindung feststellen zu können. Eine vorläufige Anschauung über die Zahl der bei der Polymerisation zusammengetretenen Moleküle liefert ja schon die Beobachtung, dass auf 3 Moleküle p-Tolylcyanamid in dem Condensationsprodukt ein Molekül Krystallbenzol enthalten ist; doch lässt sich hieraus natürlicher Weise keine bestimmte Schlussfolgerung ziehen, ebenso wenig wie aus der Thatsache, auf welche sich A. W. Hofmann[1]) bei Aufstellung der Formel für Triphenylisomelamin und dahin gehörige Verbindungen stützt, dass das Platinsalz von der Formel $(C_6H_5NHCN)_3.2HCl.PtCl_4$ genannter Verbindung ein Atom Platin auf 3 Molekül Base enthält, besonders auch deshalb nicht, weil das Platindoppelsalz des Phenylcyanamids, ebenfalls nach A. W. Hofmann[2]), eine ungewöhnliche Zusammensetzung besitzt.

Eine diesem Erforderniss entsprechende Verbindung fanden wir in dem Acetylderivat.

Triacetyltri-p-tolylisomelamin.

Zur Darstellung dieser Substanz wurde ein Theil des Polymerisationsproduktes mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid und

[1]) Ber. 18, 3224. [2]) Das. 18, 3222.

$^1/_2$ Theil geschmolzenem Natriumacetat eine Stunde lang unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit Wasser versetzt, worauf sich die gesuchte Verbindung alsbald krystallinisch abschied. Zur Reinigung wurde dieselbe in wenig kaltem Chloroform gelöst und die doppelte Menge Aether zugegeben; die Verbindung sonderte sich alsbald krystallisirt ab. Durch Wiederholen dieser Operation wurde dieselbe völlig farblos erhalten. Beim Erhitzen beginnt der Körper bei 205° sich schwach gelblich zu färben und schmilzt bei 236° unter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol, Essigäther und Aether.

0,1985 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz, mit CuO verbrannt, ergaben 28,2 Ccm. N bei 20° und 732 Mm.

Berechnet für $(C_7H_7N(CH_3CO)CN)_3 = C_{30}H_{30}O_3N_6$:	Gefunden:
N_6 16,09	15,94 %.

Berechnet für
$(C_7H_7N(CH_3CO)CN)_2C_7H_7NHCN = C_{28}H_{28}O_2N_6 = 17,5\ \%$ N.

Berechnet für
$C_7H_7N(CH_3CO)CN(C_7H_7NHCN)_2 = C_{26}H_{26}ON_6 = 19,18\ \%$ N.

Die Bestimmung der Molekulargrösse nach Landsberger bereitete Schwierigkeiten, da die Substanz anscheinend das Erhitzen in den meisten Lösungsmitteln nicht verträgt und daher keine brauchbaren Zahlen erhalten werden konnten. Wir haben uns deshalb der Beckmann'schen Methode der Gefrierpunktserniedrigung bedient und dabei folgendes Resultat erhalten:

I. 0,092 Grm. Substanz ergaben in 12,01 Grm. Eisessig eine Erniedrigung von 0,12°.

II. 0,1105 Grm. Substanz ergaben in 12,01 Grm. Eisessig eine Erniedrigung von 0,15°.

Berechnet für $C_{30}H_{30}O_3N_6$:	Gefunden: I.	II.
522	249	239.

Diese Zahlen entsprechen dem $1^1/_2$fachen Molekulargewicht eines acetylirten monomolekularen p-Tolylcyanamids. Wir können deshalb mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass das Acetylprodukt und damit auch die übrigen Isomelamine das

3fache Molekulargewicht des betreffenden Cyanamids besitzen, da die untersuchte Verbindung offenbar in der Eisessiglösung gespalten ist, wie es in diesem Lösungsmittel bekanntlich der Fall ist.

Versuche mit m-Toluidin.

Das m-tolyldithiocarbaminsaure Ammoniumsalz entsteht in gleicher Reaction, wie die entsprechenden Salze der übrigen Basen. Aus dem Gemisch scheidet sich nach einiger Zeit die Verbindung in rosettenförmig vereinigten, farblosen Nädelchen ab, welche sich in Alkohol und Wasser ziemlich leicht lösen. Die Ausbeute kommt der theoretischen nahe.

Die Lösung des m-Tolyldithiocarbamats in Wasser oder Alkohol sondert in gleicher Weise nach kurzem Erwärmen oder längerem Stehen den Di-m-tolylthioharnstoff ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus 50 procent. Essigsäure oder Alkohol den Schmelzp. 122° und die sonstigen Eigenschaften des von W. Weith und A. Landolt[1]) dargestellten Präparates hat.

Die Bildung des m-Tolylthioharnstoffs erfolgt bei der Entschwefelung in einer Ausbeute von 20% der Theorie; die Verbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in schönen Prismen vom Schmelzp. 110°—111°[2]).

Bei weitergehender Entschwefelung konnte auch das m-Tolylcyanamid erhalten werden; dasselbe schied sich beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure in öligen Tropfen ab, welche erst nach intensivem Kühlen erstarrten. Die Krystalle schmelzen schon bei Zimmertemperatur und nehmen beim Umkrystallisiren Wasser auf. Es wurde daher die Verbindung durch ihr Benzoylderivat charakterisirt, welches durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt wurde; durch Lösen in warmem Benzol und Ausfällen mit Ligroïn wurde das Präparat schön krystallisirt erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 69°.

0,1916 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 20,1 Ccm. N bei 19,5° und 746 Mm.

---

[1]) Weith u. Landolt, Ber. 8, 719.

[2]) Dixon, Chem. Soc. 63, 328.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 11{,}86$	12,02 %.

Versuche mit m-Xylidin (1:3:4).

Das in üblicher Weise dargestellte m-Xylyldithiocarbamat resultirte in guter Ausbeute und löste sich in ca. 4 Theilen Wasser von 30°; es zeigte schwach senfölartigen Geruch.

Monoxylylthioharnstoff: Die Entschwefelung verläuft dem angegebenen Schema entsprechend; die vom Bleisulfid heiss abfiltrirte Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen den Thioharnstoff in einer Ausbeute von ca. 6 % der Theorie.

Das Hauptreactionsprodukt bei der Behandlung mit Bleicarbonat ist das m-Xylylsenföl, welches nach dem Ausziehen des Bleisulfids mit Alkohol durch Zusatz von Wasser in Krystallen vom Schmelzp. 31,5°[1]), in einer Ausbeute von über 50 % des angewandten Dithiocarbamats erhalten wurde.

Die durch Entschwefeln mit überschüssigem Bleicarbonat erhaltene alkalische Flüssigkeit scheidet beim Abkühlen den durch Wasseraufnahme gebildeten Xylylharnstoff ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in farblosen Täfelchen vom Schmelzp. 206°—207° resultirt.[2])

Das Filtrat hiervon enthält noch das m-Xylylcyanamid in geringer Menge, welches beim Ansäuern ausfällt und aus verdünntem Alkohol Krystallblättchen vom Schmelzp. 109°—110° darstellt, welche unter dem Mikroskope das Aussehen rechteckiger Täfelchen zeigen; zu einer weiteren Charakterisirung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Versuche mit p-Phenetidin.

Die Bildung des Additionsproduktes aus Base, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak unterscheidet sich von der bisher gegebenen Beschreibung dadurch, dass dieselbe ohne Verdünnung stürmisch verläuft und deshalb zweckmässig in alkoholischer Lösung (3—4 Theile) vorgenommen wird. Die Ausbeute ist gut.

Auch hier erfolgt leicht die Bildung des Diacetoxydiphenylthioharnstoffs, welcher nach dem Umkrystallisiren

[1]) Werner, Chem. Soc. 59, 405.

[2]) v. Walther u. Wlodkowsky, dies. Journ. [2] 59, 276.

aus Alkohol den Schmelzpunkt 169° aufweist. Die Verbindung ist erwähnt, aber nicht beschrieben von A. Hugershoff.[1]) Zur Identificirung wurde sie der Methode des genannten Autors analog aus 2,7 Grm. p-Phenetidin, 1,5 Grm. Schwefelkohlenstoff, 10 Grm. Alkohol und 0,3 Grm. Schwefel durch zweistündiges Erhitzen unter Rückfluss dargestellt. Bei der Reinigung wurden silberglänzende Blättchen erhalten, welche sich in nichts von den oben erwähnten Krystallen unterschieden.

0,2439 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,5808 Grm. CO_2 und 0,1439 Grm. H_2O.

0,1781 Grm. ergaben 0,131 Grm. $BaSO_4$, welche entsprechen 0,018 Grm. S.

0,1919 Grm. ergaben, mit CuO verbrannt, 16,3 Ccm. N bei 20° und 741 Mm.

Berechnet auf $C_{17}H_{20}O_2N_2S$:			Gefunden:
C_{17}	= 204	= 64,58	64,95 %
H_{20}	= 20	= 6,30	6,60 „
O_2	= 32	= 10,13	—
N_2	= 28	= 8,86	9,64 „
S	= 32	= 10,13	10,11 „
Mol.	= 316,00	= 100,00	

Der p-Aethoxyphenylthioharnstoff ist von Berlinerblau[2]) dargestellt worden; wir bekamen denselben bei der Abspaltung von Schwefelwasserstoff mittelst Bleicarbonat in kleinen Kryställchen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den bisher nicht festgestellten Schmelzpunkt 172° zeigten; der Beweis für die Zusammensetzung wurde durch die Analyse erbracht.

0,1836 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 28,8 Ccm. N bei 17° und 741 Mm.

Berechnet für $C_9H_{12}ON_2S$:		Gefunden:
N_2	= 28 = 14,3	14,87 %.

p-Aethoxyphenylharnstoff: Das bei der völligen Entschwefelung erhaltene alkalische Filtrat scheidet beim Erkalten Dulcin ab; dasselbe krystallisirte aus Alkohol und zeigte nach wiederholtem Umlösen den Schmelzp. 171°—172° gegenüber der bisherigen Angabe von 160°. Zum Vergleich wurde ein

[1]) Ber. **32**, 2246.

[2]) Dies. Journ. [2] **30**, 108.

käufliches Präparat des Süssstoffs mehrfach umkrystallisirt und derselbe Schmelzpunkt constatirt.

0,1848 Grm. der über H_2SO_4 getrockneten Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 25,45 Ccm. N bei 19° und 745 Mm.

Berechnet für $C_9H_{12}O_2N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 15{,}50$	15,78 %.

p-Aethoxyphenylcyanamid scheidet sich aus dem mit Essigsäure angesäuerten Filtrat vom Harnstoff ab; die Reinigung erfolgte durch Lösen in wenig Chloroform und Zusatz von Ligroïn; beim Wiederholen dieser Behandlung wurde der Schmelzp. 87° als der reinen Verbindung eigenthümlich festgestellt (die bisherige Angabe lautete auf 78°).[1]) Beim Versuche, das Cyanamid aus Benzol umzukrystallisiren, trat anscheinend Polymerisation ein, da die sich ausscheidenden Krystalle den Schmelzp. 170° zeigten.

Versuche mit α-Naphtylamin.

α-Naphtyldithiocarbamat: Die Bildung desselben erfolgt unter gleichen Bedingungen ziemlich träge: auf Zugabe von Alkohol und Aether zu der verflüssigten Masse tritt langsam Krystallisation in farblosen Blättchen ein, welche unter dem Mikroskope rechteckiges, couvertförmiges Aussehen zeigen und sich erst in der 50fachen Menge Wasser lösen.

Der Di-α-Naphtylthioharnstoff wurde erhalten und zeigte die charakteristische Schwerlöslichkeit des Präparates.

α-Naphtylthioharnstoff: Zur Darstellung desselben wird das fein gepulverte Dithiocarbamat in der 10fachen Menge Wasser suspendirt und nun zunächst bei mässiger Temperatur entschwefelt, wobei allmählich Umsetzung stattfindet. Der erhaltene Thioharnstoff krystallisirt aus Alkohol in schuppenförmigen Kryställchen vom Schmelzp. 198°.[2])

α-Naphtylsenföl konnte dem Schwefelblei mit Alkohol entzogen werden und wurde in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 58° gewonnen.[3])

α-Naphtylcyanamid. Die von einigen Flocken Naphtyl-

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 102.
[2]) Clermont, Bull. **26**, 126.
[3]) Mainzer, Ber. **15**, 1414.

harnstoff abfiltrirte Alkalisalzlösung liefert das α-Naphtylcyanamid, welches beim Umlösen aus Ammoniak und Ansäuern, sowie nachfolgendem Krystallisiren aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 135° isolirt wurde.[1]) Die Ausbeute beträgt etwas mehr als 20% der Theorie und die Verbindung zeigt auf Zusatz von einem Tropfen Alkali zur alkoholischen Lösung die charakteristische blaue Fluorescenz.

Versuche mit β-Naphtylamin.

β-Naphtyldithiocarbamat: Die Darstellung desselben gelingt abweichend in folgender Weise: 28,6 Grm. β-Naphtylamin werden mit 75 Grm. alkoholischem Ammoniak, 40 Grm. Schwefelkohlenstoff und 20 Grm. wässrigem Ammoniak zusammengeschüttelt, worauf nach einigen Stunden Reaction unter Erwärmung und dann Krystallisation eintritt. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und diese Lösung scheidet beim Erhitzen Di-β-naphtylthioharnstoff ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzp. 198° zeigt.

β-Naphtylthioharnstoff: Für die Darstellung dieser Verbindung wird, da die Menge des krystallisirten Additionsproduktes nur 50% der theoretisch zu erwartenden Ausbeute beträgt, die gesammte Reactionsmasse mit einem Ueberschuss von trocknem, gepulvertem Bleicarbonat behandelt und aus dem Filtrat der Thioharnstoff erhalten; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus 50 procent. Essigsäure resultirt die Verbindung mit den für sie von Cosiner[2]) angegebenen Eigenschaften und dem Schmelzp. 186°.[3])

β-Naphtylcyanamid. Zur Darstellung der bisher noch nicht bekannten Verbindung wurde das krystallisirte Dithiocarbamat nach Vorschrift in alkalischer Lösung behandelt. Spuren von β-Naphtylharnstoff werden filtrirt und das Cyanamid isolirt. Die Ausbeute steigt bei Zugabe von Ammoniak vor der Entschwefelung auf 15% der Theorie. Die Verbindung wird durch Eintragen in kochendes Wasser und schnelles Kühlen der filtrirten Lösung in dünnen farblosen Blättchen vom Schmelzp. 102° erhalten, welche in Alkohol, Aether und

---

[1]) Voltmer, Ber. 24, 388.
[2]) Ber. 14, 61. [3]) Hector, Ber. 23, 362.

Chloroform leicht, in Ligroïn schwer löslich sind. Die Fluorescenz der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Alkali ist schwächer als bei der α-Verbindung.

0,1025 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz, mit CuO verbrannt, gaben 14,8 Ccm. N bei 19,5° und 746 Mm.

Berechnet für $C_{11}H_8N_2$:	Gefunden:
$N_2 = 28 = 16{,}66$	16,54 %.

Versuche mit Phenylhydrazin.

Das Ammoniumsalz der Phenyldithiocarbazinsäure ist bereits aus Sulfocarbazinsäure und Ammoniak in ätherischer Lösung von M. Busch und Herm. Ridder[1]) gewonnen worden. Einfacher erhält man dasselbe unter Anlehnung an die von dem Einen von uns[2]) bei dem Einwirkungsprodukt von Kohlenoxysulfid auf Phenylhydrazin gemachte Beobachtung, dass das hierbei erhaltene Phenylhydrazinsalz von überschüssigem Ammoniak in das Ammoniaksalz verwandelt wird. Wir haben deshalb die Vereinigung von Phenylhydrazin mit Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Ammoniak bewirkt und hierbei das gesuchte Salz direct rein gewonnen. Den Mengenverhältnissen nach wurden 21,6 Grm. Phenylhydrazin mit 50 Grm. alkoholischem und 10 Grm. wässrigem Ammoniak, 18 Grm. Schwefelkohlenstoff und 30 Ccm. Aether unter Kühlung zusammengegeben. Die Masse wurde dann nach $^1/_2$stündigem Stehen abgesaugt, mit einem Gemisch von einem Theil Alkohol und zwei Theilen Aether ausgewaschen und so farblos in fast theoretischer Ausbeute erhalten.

Die Eigenschaften der Verbindung stimmen mit den von obengenannten Autoren angegebenen überein. Indess wird unser Präparat, welches nicht die mikrokrystallinische Beschaffenheit, wie das in ätherischer Lösung entstandene, besitzt, vom Wasser nicht so leicht aufgenommen; bei Zimmertemperatur waren dazu ca. 13 Theile nöthig. Beim Erhitzen des Salzes auf 120° erhielten die genannten Forscher ein nicht näher untersuchtes Produkt vom Schmelzpunkt 172°. Da nach unsern Erfahrungen dieselbe Substanz beim Erhitzen der wässrigen

---

[1]) Ber. **30**, 845.

[2]) G. Heller, Ann. Chem. **263**, 271.

Lösung des Salzes resultiren musste, haben wir den Vorgang näher untersucht und gefunden, dass hierbei nicht das nach den früheren Beobachtungen zu erwartende Diphenylthiocarbazid entsteht, welches allerdings nach Busch und Ridder beim Erhitzen der Phenylsulfocarbazinsäure mit alkoholischem Ammoniak als normales Reactionsprodukt erhalten wird, sondern ein ungewöhnlicher Verlauf der Reaction stattfindet.

Als das Ammoniaksalz mit der zehnfachen Menge Wasser auf dem Wasserbad erhitzt wurde, trübte sich die Lösung nach einiger Zeit und es schied sich allmählich ein Gemenge von feinen Krystallnadeln und Schwefel ab. Entsprechend der grösseren Beständigkeit der Phenylsulfocarbazinsäure verläuft die Reaction nur langsam und erst nach 6—8 stündigem Erhitzen konnte keine Zunahme der Ausscheidung mehr constatirt werden. Es wurde jetzt nach dem Erkalten filtrirt und durch 3—4 mal wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol anscheinend dieselbe Verbindung vom Schmelzp. 172° erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Benzol steigt dann der Schmelzpunkt noch auf 176°. Die Analyse der Substanz ergab, dass hier in auffallender Reaction Diphenylthiosemicarbazid entstanden war.

0,1818 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben beim Verbrennen mit CuO 28,0 Ccm. N bei 21° und 735 Mm.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3S$:	Gefunden:
$N_3 = 42 = 17{,}28$	17,29 %.

0,1341 Grm. ergaben 0,1318 Grm. $BaSO_4$, welche entsprechen 0,0181 Grm. S.

Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3S$:	Gefunden:
$S = 32 = 13{,}2$	13,52 %.

Durch Ueberführung des Körpers nach der Angabe von M. Busch und Becker[1]) in 1,4-Diphenylisotetrazolon wurde ein weiterer Beweis für die Zusammensetzung des Produktes erbracht. Als fernere Reactionsprodukte bei diesem abnormen Vorgang, dessen Mechanismus vorläufig nicht aufgeklärt ist, konnten Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Phenylhydrazin und ein gelber, anscheinend nicht einheitlicher Körper nachgewiesen werden, welcher sich beim Versetzen der eingeengten Mutter-

[1]) Ber. 29, 1689; vgl. auch Ber. 34, 324.

lauge mit Salzsäure ausschied und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gegen 55° erweichte und bei 80°—85° zusammenschmolz. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Phenylthiosemicarbazid. Die Entschwefelung des Ammoniaksalzes wurde in derselben Weise wie bisher durchgeführt und lieferte als normales Reactionsprodukt Phenylthiosemicarbazid. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser und schliesslich aus Alkohol wurde die Substanz rein erhalten und zeigte dann den Schmelzpunkt 200°—201° und die Eigenschaften der von E. Fischer und Besthorn erhaltenen Substanz.[1])

Das von Pellizzari und Tivoli[2]) dargestellte, sehr unbeständige Anilcyanamid konnte nach unserer Methode nicht erhalten werden.

Darstellung von Diarylguanidinen.

Dieselbe erfolgt in der Weise, dass molekulare Mengen von Cyanamid und salzsaurem Salz der Base in der vierfachen Menge Alkohol, auf die Summe der beiden Substanzen bezogen, 2—3 Stunden lang unter Rückfluss erhitzt werden. Man lässt hierauf den Alkohol verdampfen, löst den Rückstand in Wasser und verdünnter Salzsäure und giebt vorsichtig Alkali zu, wobei sich das entstandene Guanidin als dunkles Oel abscheidet, welches nach einiger Zeit krystallisirt.

Phenyl-o-tolylguanidin. Das aus o-Tolylcyanamid und salzsaurem Anilin erhaltene Produkt wird aus Alkohol und dann aus Ligroïn umkrystallisirt und zeigt den Schmelzpunkt 123°—125°. Die Verbindung krystallisirt in wetzsteinförmig zugespitzten, zu Strahlenbüscheln vereinigten Aggregaten (aus Wasser in farblosen, baumförmig verästelten Gruppirungen) und löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol.

Ganz dieselben Eigenschaften in Bezug auf Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse zeigte das aus Phenylcyanamid und salzsaurem o-Toluidin dargestellte Guanidin.

0,1940 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 0,5300 Grm. CO_2 und 0,1186 Grm. H_2O.

---

[1]) Ann. Chem. 212, 324. [2]) Gazz. chim. 22, 226.

0,1792 Grm. ergaben, mit CuO verbrannt, 30,4 Ccm. N bei 21° und 738 Mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$:		Gefunden:
C_{14}	= 168 = 74,67	74,51 %
H_{15}	= 15 = 6,67	6,83 „
N_3	= 42 = 18,67	19,11 „
Mol.	= 225 = 100,01	100,45 %.

o-p-Ditolylguanidin. Combinirt man p-Tolylcyanamid mit salzsaurem o-Toluidin in gleicher Weise, so erhält man das nur langsam krystallisirende o-p-Ditolylguanidin; dasselbe ist leicht löslich in Benzol und gleichfalls schwerer in Wasser und Ligroïn. Aus letzterem Lösungsmittel wurden farblose Rosetten (aus Wasser zugespitzte, zu Büscheln vereinigte Nadeln) vom Schmelzp. 120°—121° erhalten.

Der Vergleich dieser Verbindung mit dem aus o-Tolylcyanamid und salzsaurem p-Toluidin dargestellten Körper ergab auch hier in allen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem vorher beschriebenen Präparat.

0,2055 Grm. über H_2SO_4 getrocknete Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 32,4 Ccm. N bei 20° und 746 Mm.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N_3 = 42 = 17,60	18,03 %.

Phenyl-p-tolylguanidin. Die Vereinigung des Phenylcyanamids mit salzsaurem p-Toluidin liefert Phenyl-p-Tolylguanidin, welches in Bezug auf seine Löslichkeitsverhältnisse den vorhergehenden Verbindungen gleicht. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser scheiden sich farblose, cypressenartig verzweigte Aggregate (aus Ligroïn nadelförmige, verwachsene Krystalle) vom Schmelzp. 120°—122° ab.

0,2012 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben, mit CuO verbrannt, 32,8 Ccm. N bei 18,5° und 743 Mm.

Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$:	Gefunden:
N_3 = 42 = 18,67	18,67 %.

Die umgekehrte Vereinigung von p-Tolylcyanamid und salzsaurem Anilin bildet eine Substanz, welche in keinerlei Weise sich von der vorstehenden Verbindung unterscheidet.

Da die von Cahours und Cloëz[1]) für die Darstellung

[1]) Ann. Chem. 90, 93.

des Diphenylguanidins angewandte Methode bei der Uebertragung auf Guanidine mit zwei verschiedenen aromatischen Resten Produkte mit abnorm niedrigen Schmelzpunkten lieferte, haben wir das Verfahren auch zur Darstellung des auf anderem Wege [1]) erhaltenen Di-p-tolylguanidins angewandt. Wir konnten die Identität des so erhaltenen Produktes mit Di-p-tolylguanidin in allen Eigenschaften feststellen und haben die Verbindung zum Ueberfluss analysirt.

0,2000 Grm. über H_2SO_4 getrockneter Substanz ergaben beim Verbrennen mit CuO 31,5 Ccm. N bei 22,5° und 736 Mm.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3$:	Gefunden:
$N_3 = 42 = 17{,}58$	17,62 %.

Da die Substanz sich bei 169°—170° verflüssigt, kann es keinem Zweifel unterliegen, dass der niedrige Schmelzpunkt den gemischten Diarylguanidinen eigenthümlich ist und die nach obiger Weise dargestellten Verbindungen die angenommene Constitution besitzen.

---

[1]) Wilson, Ann. Chem. 77, 218; A. W. Hofmann, Ber. 7, 1739; Steiner, Ber. 8, 519.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

13. Synthese von Pyrazolen aus 1,3-Diketonen und Diazoessigester;

von

August Klages.

Diazoessigester vereinigt sich nach den Untersuchungen von Buchner und Curtius mit Substanzen, die Aethylen- oder Acetylendoppelbindungen enthalten, zu Carbonsäureestern des Pyrazolins und des Pyrazols.[1]) Die Reactionen werden meist durch Erhitzen der Componenten bewirkt, verlaufen aber auch bisweilen spontan unter intensivster Wärmeentwicklung.[2])

Ich habe gefunden, dass der Diazoessigester in wässriger Lösung befähigt ist, mit Substanzen unter Bildung von Pyrazolderivaten zu reagiren, in denen sich die Doppelbindungen erst unter dem Einfluss von Alkalien herstellen.

Derartige Substanzen sind die β-Diketone, die in alkalischer Lösung vollständig enolisirt sind.[3])

1. $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$, Ketonform.
2. $CH_3.CO.CH{=}C.OH.CH_3$, Enolform des Diketons.

Acetylaceton und Diazoessigsäureäthylester.

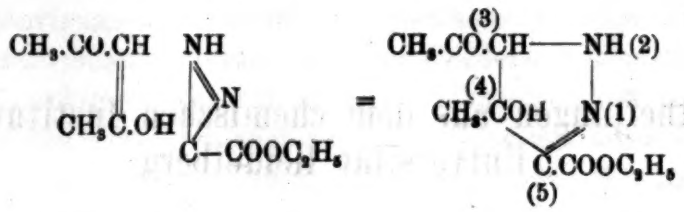
Die Anlagerung von Diazoessigester an die Enolform des Acetylacetons kann nach zwei Richtungen erfolgen: Das Kohlenstoffatom des Diazoessigesters tritt mit dem Kohlenstoffatom des Acetylacetons, das die CH_3-Gruppe trägt (I), oder mit demjenigen, das den Acetylrest trägt (II) in Bindung:

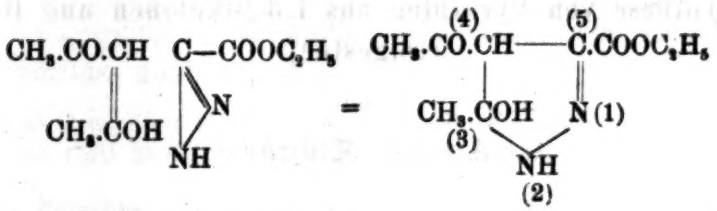
---

[1]) Ber. 18, 2371; 21, 2637; 22, 843; 28, 701; 35, 35; Ann. Chem. 273, 122.

[2]) A. a. O.

[3]) Vgl. auch Ber. 35, 248.

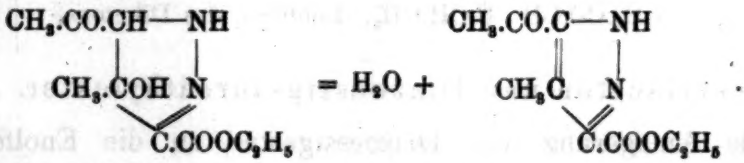
I. 

II. 

Im ersten Falle entstehen Derivate des 4-Methylpyrazols, während im Fall II den Substanzen das 3-Methylpyrazol zu Grunde liegt.

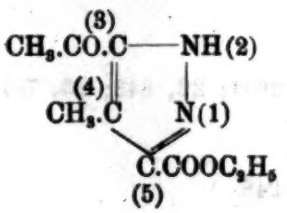
Es konnte nachgewiesen werden, dass die Reaction zwischen Diazoessigester und Acetylaceton im Sinne der Gleichung I verläuft.

Die Reaction vollzieht sich in sehr verdünnter alkalischer Lösung ($^1/_2$ %—1 % NaOH) bei mässiger Wärme. Das Reactionsprodukt scheidet sich beim Abkühlen in fast farblosen Krystallmassen aus. Die nach Formel I primär entstehenden Oxypyrazoline sind unter den Bedingungen nicht existenzfähig, sondern gehen unter Abspaltung von Wasser direct in Pyrazole über, so dass diese als erstes Produkt der Reaction auftreten:



Die erhaltenen Pyrazole sind echte Ketone. Sie spalten die Acetylgruppe beim Erhitzen mit Säuren nur sehr schwer ab.

4-Methyl-3-aceto-5-pyrazolcarbonsäureäthylester,



30 Grm. (1 Mol.) Acetylaceton wurden mit 34,2 Grm. (1 Mol.) Diazoessigsäureäthylester gemischt und mit 100 Ccm. $1^1/_2$ procent. Natronlauge auf etwa 80° erwärmt. Dann wurde unter Schütteln allmählich Natronlauge hinzugefügt, bis das Oel in Lösung gegangen war. Dazu sind ungefähr weitere 800 Ccm. der verdünnten Lauge erforderlich. Die klare, schwach gelblich gefärbte Lösung wird mit Eis abgekühlt. Es scheidet sich das Condensationsprodukt in zolllangen farblosen Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt etwa 50 % der theoretischen Menge. Sie liess trotz vieler Versuche sich bisher nicht verbessern. Die Verluste sind dadurch bedingt, dass ein Theil des angewandten Acetylacetons in Aceton und Essigsäure zerfällt, und der Diazoessigester zum Theil durch Verseifung in diazoessigsaures Kali übergeht, zum Theil in der alkalischen Mutterlauge gelöst bleibt. Er kann derselben durch Ausäthern entzogen werden. Im Verlauf der Versuche wurde festgestellt, dass auch Acetylaceton und Diazoessigester ohne Alkali, jedoch bei Gegenwart von Wasser, das Condensationsprodukt in geringer Ausbeute liefern.

Ganz negativ verliefen Versuche, bei Ausschluss von Wasser, in alkoholisch-ätherischer Lösung Natriumacetylaceton und das Natriumsalz des Isodiazoessigesters[1]) zu condensiren. Die Verbindungen reagiren nicht auf einander und erst nach Zusatz von Wasser trat eine Condensation in dem oben skizzirten Sinne ein.

Bewirkt man die Reaction mit concentrirter Natronlauge, so erstarrt bisweilen die ganze Masse zu einem festen krystallisirten Natronsalz, aus dem sich auf Zusatz von Säuren der Methylacetopyrazolcarbonsäureester ausscheidet. Es treten aber bei dieser Reaction stets die dunkel gefärbten Zersetzungsprodukte auf, die beim Behandeln des Diazoessigesters mit concentrirten Alkalien in der Wärme entstehen.

Methylacetopyrazolcarbonsäureester krystallisirt aus Wasser in langen farblosen Nadeln vom Schmelzp. 123° bis 124°. Er siedet im Vacuum unter 26 Mm. Druck constant bei 202°, ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eis-

[1]) Ber. 34, 2513.

essig; wenig löslich in Aether und Ligroïn. Mit concentrirter Natronlauge bildet er ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Natronsalz, aus dem beim Ansäuern der Ester unverändert ausfällt. In Ammoniak ist er löslich.

0,1218 Grm. Subst. gaben 0,2468 Grm. CO_2 und 0,0699 Grm. H_2O.
0,1198 Grm. Subst. gaben 15,5 Ccm. N bei 19° und 760 Mm. B.

Berechnet für $C_9H_{12}O_3N_2$:	Gefunden:
C = 55,1	55,3 %
H = 6,12	6,37 „
N = 14,28	14,86 „.

Molekulargewichtsbestimmung durch Erhöhung des Siedepunktes einer Lösung in 49,25 Grm. (I) und 43,32 Grm. (II) Chloroform.

Angewandte Substanz	Siedep. des Chloroforms	Siedep. der Lösung	Erhöhung des Siedep.
I 0,3422 Grm.	1,69°	1,820°	0,130°
II 0,4361 Grm.	1,730°	1,920°	0,190°

Berechnet für $C_9H_{12}O_3N$: M = 196.
Gefunden: M = 194; 193.

Silbersalz.

Ein Silbersalz des Methylacetopyrazolcarbonsäureesters von constanter Zusammensetzung liess sich bisher nicht erhalten.

1 Grm. des Esters in 150 Ccm. heissem Wasser wurde mit einem Ueberschuss von Silbernitrat versetzt. Weisser, flockiger Niederschlag, der bei längerem Erhitzen compact wird und unter Zersetzung schmilzt.

0,1565 Grm. Substanz gaben 0,0397 Grm. Ag.

Berechnet für $C_9H_{11}N_2O_3Ag$:	Gefunden:
Ag = 35,90	25,36 %.

Die schwach ammoniakalische Lösung des Esters giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine gallertartige Ausscheidung des Silbersalzes, das aber sehr bald krystallinisch wird, und als schweres Salz zu Boden fällt. Es zeigt einen viel zu hohen Silbergehalt.

0,0921 Grm. Substanz gaben 0,0381 Grm. Ag.

Berechnet für $C_9H_{11}N_2O_3Ag$:	Gefunden:
Ag = 35,90	41,25 %.

Das Oxim des 4-Methylacetopyrazolcarbonsäureesters schmilzt bei 165°. Es wurde folgendermaassen erhalten: 2 Grm. des Esters wurden mit einem Ueberschuss (2 Grm.) salzsaurem Hydroxylamin und 2 Grm. Natronbicarbonat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Die heiss abfiltrirte alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen das Oxim, das aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Farblose, glänzende Blättchen, leicht löslich in Alkohol, Aether und in Wasser.

0,1553 Grm. Substanz gaben 28,7 Ccm. N bei 28° und 753 Mm. B.

Berechnet für $C_9H_{13}O_3N_2$:	Gefunden:
N = 19,9	20,1 %.

4-Methyl-3-aceto-5-pyrazolcarbonsäure.

Der Ester geht beim Erhitzen mit einem Ueberschuss von alkoholischer Natronlauge in Lösung. Nach etwa 6stündigem Erhitzen wurde die alkalische Lösung in die 4fache Menge Wasser gegossen und angesäuert.

Die Säure fällt in farblosen Nadeln direct aus und wurde nach dem Abfiltriren aus Wasser umkrystallisirt.

Schmelzp. 233°. Die Säure krystallisirt mit 1 Mol. Wasser.

0,0258 Grm. Subst. gaben 0,2118 Grm. CO_2 und 0,0663 Grm. H_2O.
0,0822 Grm. Substanz gaben 10,6 Ccm. N bei 16° und 751 Mm. B.
0,0723 Grm. Subst. gaben 0,0097 Grm. (Gewichtsverlust bei 120°).

Berechnet für $C_7H_8O_3N_2.H_2O$:	Gefunden:
C = 45,16	45,12 %
H = 5,35	5,85 „
N = 15,01	14,9 „.
Berechnet für 1 Mol. H_2O:	Gefunden:
H_2O = 9,68	9,81 %.

4-Methylpyrazol.

Die 4-Methylacetopyrazolcarbonsäure wird in alkalischer Lösung durch Permanganat leicht angegriffen und liefert eine neue Säure vom Schmelzp. 293°, deren Stickstoffgehalt auf eine Methylpyrazoldicarbonsäure stimmen würde:

0,0978 Grm Substanz gaben 13,9 Ccm. N bei 13° und 752 Mm. B.

Berechnet für $C_6H_6O_4N_2$:	Gefunden:
N = 16,47	16,5 %.

Die Säure lieferte ein Silbersalz, das bei 110° getrocknet und der Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen wurde. Es wurde dabei ein Oel erhalten, das durch das von Pechmann[1]) beschriebene Silbersalz, charakteristisch spröde Nadeln vom Schmelzp. 142° und durch das Pikrat vom Schmelzp. 142°, als 4-Methylpyrazol erkannt wurde.

Propionylaceton und Diazoessigsäureäthylester.

In derselben Weise wie Acetylaceton reagirt das nächste Homologe, das Propionylaceton, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$, welches sich aus dem jetzt verhältnissmässig billigen Methyläthylketon und Essigester in einer Ausbeute von 60 % gewinnen lässt.

10 Grm. Diazoessigester und 10 Grm. Propionylaceton wurden mit 210 Ccm. 1,3 procent. Natronlauge unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade condensirt. Nach etwa $^1/_2$ Stunde wird das Reactionsgemisch abgekühlt. Das ausgeschiedene Oel erstarrt nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei, der nach dem Abpressen auf Thon mit Ligroïn zerrieben und ausgewaschen wird. Das erhaltene Pyrazolderivat schmilzt bei 59°, liefert ein Oxim und ein Semicarbazon; ist leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, wenig löslich in Wasser und Ligroïn.

0,1298 Grm. Subst. gaben 0,2716 Grm. CO_2 und 0,0804 Grm. H_2O.
0,1520 Grm. Subst. gaben 17,8 Ccm. N bei 18° und 753 Mm. B.

Berechnet für $C_{10}H_{14}O_2N_2$:	Gefunden:
C = 57,14	57,05 %
H = 6,66	6,88 „
N = 13,33	13,4 „.

Durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge geht es unter Abspaltung der Carboxäthylgruppe in eine Ketopyrazolcarbonsäure vom Schmelzp. 191° über. Sternförmig gruppirte Nadeln aus Wasser.

0,1498 Grm. Subst. gaben 0,2886 Grm. CO_2 und 0,0860 Grm. H_2O.
0,1168 Grm. Subst. gaben 15,2 Ccm. N bei 16° und 773 Mm. B.

[1]) Ber. 33, 3594.

Berechnet für $C_8H_{10}O_2N_2$:	Gefunden:
C = 52,7	52,54 %
H = 5,5	6,3 „
N = 15,4	15,43 „.

Von der Aufstellung einer Constitutionsformel für das Condensationsprodukt muss vor der Hand Abstand genommen werden, da die Verhältnisse in Bezug auf die reagirende Enolform hier complicirter liegen, als beim Acetylaceton. Beim Propionylaceton lassen sich allein drei Enolformen voraussehen:

1. $CH_3 . CH$ ‖ $CH_3 . CO . CH_2 . C . OH$,

2. $CH_3 . CH_2 . C . OH$ ‖ $CH_3 . CO . CH$,

3. $CH_3 . CH_2 . CO . CH$ ‖ $CH_3 . C . OH$,

deren Constitution von wesentlichem Einfluss auf die Bildung des Pyrazolderivates ist.

Ich beabsichtige, die Enolformen anderer Diketone und die der β-Ketonsäureester auf ihr Verhalten gegen Diazoessigester zu prüfen.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

14. Ueber symm. und asymm. Triäthylbenzol;

von

August Klages.

Die Einwirkung von Chloräthyl auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid verläuft in ganz ähnlicher Weise, wie die des Chlormethyls. Es entstehen im wesentlichen verschieden hoch äthylirte Benzole, die sich durch Fractioniren in Aethyl-, Di- und Triäthylbenzol u. s. w. zerlegen lassen.

Da mir daran lag, eine grössere Menge sym. Triäthylbenzol zu gewinnen, so habe ich die entsprechende Fraction sogen. technisches Triäthylbenzol aufgearbeitet und dabei analoge Produkte erhalten, wie sie sich bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Benzol finden: nämlich sym. und asym. Triäthylbenzol.

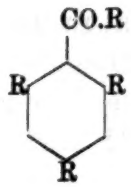
Das rohe Triäthylbenzol wurde mir in liebenswürdiger Weise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik überlassen. Es war aus Chloräthyl und Benzol nach der Friedel-Crafts'schen Reaction bereitet, zeigte einen Siedepunkt von 200°—230° und ein spec. Gew. von 0,8783 bei 24°.

Durch sorgfältiges Fractioniren gelang es, 240 Grm. des Rohproduktes in 189 Grm. einer Fraction vom Siedep. 200°—220° und 51 Grm. eines höher siedenden Rückstandes zu zerlegen. Das zwischen 200°—220° übergehende farblose Destillat hatte ein spec. Gew. von 0,8655 bei 24°; der Rückstand war dunkel gefärbt. Spec. Gew. 0,8776 bei derselben Temperatur.

Trennung der Triäthylbenzolsulfonsäuren durch ihr Verhalten gegen Phosphorsäure.

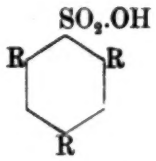
Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass die Mesitylencarbonsäure und das Acetomesitylen[1])

[1]) Ber. 32, 1555. Vgl. auch A. Klages, Habilitationsschrift. Heidelberg 1900.



durch Kochen mit Phosphorsäure unter Abspaltung des mittelständigen Substituenten leicht in Mesitylen übergehen.

Ein analoges Verhalten zeigt die ähnlich gebaute Mesitylensulfosäure, welche beim schwachen Erwärmen mit Phosphorsäure in Mesitylen und Schwefelsäure gespalten wird. Diese auffallend leichte Spaltbarkeit scheint Sulfonsäuren vom Typus



gemeinsam zu sein, denn auch die sym. Triäthylbenzolsulfosäure und die sym. Dimethyläthylsulfosäure[1]) werden beim Erwärmen mit Phosphorsäure leicht zerlegt. Es ist dazu nicht nothwendig, die freien Sulfosäuren herzustellen, sondern es genügt, das Sulfurirungsgemisch mit etwa dem doppelten Volumen Phosphorsäure zu erwärmen, um den Kohlenwasserstoff zur Abscheidung zu bringen.

Diese Eigenschaft der symmetrisch substituirten Sulfosäuren wurde benutzt, um das symm. Triäthylbenzol aus dem rohen Triäthylbenzol abzuscheiden und das gleichzeitig vorhandene asym. Triäthylbenzol zu gewinnen.

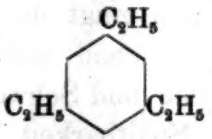
185 Grm. der Fraction vom Siedep. 200°—220°, wurden unter Kühlung und lebhaftem Schütteln in 300 Grm. Schwefelsäure von 8% Anhydridgehalt eingetragen. Dann wurde die Temperatur langsam auf etwa 50° gesteigert, bis der Kohlenwasserstoff gelöst ist, und eine Probe des Sulfurirungsgemisches sich in viel Wasser klar oder nur mit geringer Trübung löst.

Das Säuregemisch wurde alsdann mit 300 Grm. syrupöser Phosphorsäure versetzt und etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten haben sich drei

[1]) Ueber die Reindarstellung des s-Dimethyläthylbenzols wird später berichtet werden.

scharf getrennte Schichten gebildet. Oben schwimmt eine Kohlenwasserstoffschicht. Dieselbe ist fast farblos, fluorescirend und wog 56 Grm. (I). Dann folgt eine braunrothe Sulfonsäureschicht = 268 Grm. (II) und unten liegt ein gelbbraunes Säuregemisch.

symm. Triäthylbenzol,



Die Kohlenwasserstoffschicht (I) wurde abgehoben, in Schwefelsäure gelöst und nochmals der gleichen Behandlung unterworfen. Der durch Phosphorsäure ausgeschiedene Kohlenwasserstoff wurde alsdann mit Wasser gewaschen, getrocknet und über Natrium destillirt. Siedep. 212°. Er liess sich in Diacetotriäthylbenzol[1]) vom Schmelzp. 77° überführen. Das Diketon wird am besten durch Destillation im Vacuum gereinigt. Siedep. 188°—190° bei 28 Mm. Durch Kochen mit der 10fachen Menge Phosphorsäure liess sich aus dem Diketon reines symm. Triäthylbenzol erhalten, welches die von Klages[2]) angegebenen Eigenschaften besass.

Sulfosäure des s-Triäthylbenzols.

1 Volumen reines Triäthylbenzol löst sich bei gelindem Erwärmen leicht in dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser scheidet sich die Sulfosäure als Oel ab. Sie kann durch Abheben von der überschüssigen Schwefelsäure getrennt werden.

Die ölige Sulfosäure wurde in etwa das 6fache Volumen concentrirter Kochsalzlösung eingetragen. Es scheidet sich das Natriumsalz der Sulfosäure in glänzenden farblosen Blättern aus. Das Natriumsalz ist merkwürdiger Weise in Aether löslich und kann daher durch Ausäthern von überschüssigem Kochsalz getrennt werden. Es krystallisirt beim Verdunsten des Aethers in strahlenförmig angeordneten Nadeln. In Wasser ist es sehr leicht löslich.

---

[1]) Ber. 32, 1125. [2]) Das. 32, 1564.

Versucht man, das Natronsalz aus Alkohol umzukrystallisiren, so liefert es unter Abscheidung von schwefelsaurem Natron Triäthylbenzol. Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz beim Erhitzen im Trockenschrank auf etwa 80°. Es wurde daher bei Zimmertemperatur über Aetzkali im Vacuum getrocknet.

Das s-Triäthylsulfochlorid, $C_6H_2(C_2H_5)_3 . SO_2 . Cl$, kann aus dem trockenen Salz durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid nicht erhalten werden, da beim Mischen der Substanzen und Erwärmen der Kohlenwasserstoff entweicht.

Man versetzt daher die ätherische Lösung des Natriumsalzes mit einem Ueberschuss von Pentachlorid und steigert nach dem Verdunsten des Aethers die Temperatur auf etwa 70°. Das Reactionsprodukt wird mit Eiswasser zersetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen, dann getrocknet und im Vacuum destillirt.

Triäthylbenzolsulfochlorid siedet bei 183° unter 25 Mm. Druck. Spec. Gew. 1,146 bei 25°. Stark lichtbrechende farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

0,2302 Grm. Substanz gaben 0,2028 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_2SCl$:	Gefunden:
S = 12,28	12,15 %.

Das Sulfamid, $C_6H_2(C_2H_5)_3.SO_2.NH_2$, in der üblichen Weise bereitet, schmilzt bei 118,5°. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln.

0,0682 Grm. Substanz gaben 0,0674 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{19}O_2NS$:	Gefunden:
S = 13,56	13,63 %.

Das Sulfanilid, $C_6H_2(C_2H_5)_3.SO_2.NH.C_6H_5$, bildet sich beim Erwärmen des Säurechlorids mit Anilin. Farblose spröde Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzp. 128°.

0,1256 Grm. Substanz gaben 0,0920 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{23}O_2NS$:	Gefunden:
S = 10,01	9,9 %.

s-Triäthyljodbenzol, $C_6H_2(C_2H_5)_3J$, bildet sich leicht, wenn man nach der von Klages und Liecke für Jodmesitylen[1]) gegebenen Vorschrift 15 Grm. des Kohlenwasser-

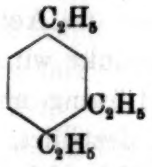
[1]) Dies. Journ. [2] **61**, 307.

stoffes in 50 Ccm. Eisessig mit 11 Grm. Jod und 4 Grm. Jodsäure (gelöst in 10 Ccm. H_2O) 5 Stunden lang unter Rückfluss kocht. Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser und Bisulfitlösung versetzt, der Jodkörper abgetrennt und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Triäthyljodbenzol ist ein farbloses Oel. Siedep. 149°—150° bei 12 Mm. Spec. Gew. 1,44 bei 15°.

0,2036 Grm. Substanz gaben 0,1652 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{12}H_{17}J$:	Gefunden:
J = 44,1	43,9 %.

asymm. Triäthylbenzol,



Die durch Phosphorsäure nicht zerlegbaren Sulfosäuren, 268 Grm. (II), wurden in 1 Liter Wasser gelöst, und die etwas trübe Lösung durch Ausschütteln mit Aether gereinigt. Die wässrige Lösung wurde, um in Wasser gelösten Aether zu entfernen, erwärmt und nach dem Erkalten filtrirt. Das klare Filtrat wurde auf dem Wasserbade erwärmt und Kochsalz bis zur Sättigung eingetragen. Nach einiger Zeit scheidet sich das Natronsalz der Sulfonsäure aus der heissen Lösung als hell gefärbtes Oel ab. Es wird noch warm abgehoben und erstarrt beim Erkalten zu farblosen Blättern, die abgesogen und auf Thon getrocknet wurden. Um das Natronsalz von beigemengtem Salz der symm. Triäthylbenzolsulfosäure zu befreien, wurde es im Trockenschranke auf 110° erhitzt.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 140° wurde das Salz zerlegt, und der erhaltene Kohlenwasserstoff mit Dampf überdestillirt. as. Triäthylbenzol bildet ein farbloses Oel vom Siedepunkte 216°—218° mit deutlich ausgeprägtem Geruch nach Möhrenwurzel (Daucus Carota).

0,1354 Grm. Subst. gaben 0,4438 Grm. CO_2 und 0,1258 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{18}$:	Gefunden:
C = 88,89	89,39 %
H = 11,11	10,33 „ .

Es wurde versucht, den Kohlenwasserstoff nach der von V. Meyer beim Pseudocumol[1]) benutzten Methode zur 1,3,4-Benzoltricarbonsäure zu oxydiren. Trotz vieler Versuche liess sich jedoch diese Säure nicht erhalten. Es ist aber dennoch mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die asymmetrische Verbindung des Kohlenwasserstoffs vorliegt, da sich Pseudocumolsulfosäure bei der Behandlung mit Phosphorsäure ganz ähnlich verhält, und nach den bei der Darstellung der Trimethylbenzole nach der Methode von Friedel-Crafts gemachten Erfahrungen der benachbarte Kohlenwasserstoff, der noch in Betracht kommen würde, nur in sehr geringen Mengen entsteht.

Das Baryumsalz der as. Triäthylbenzolsulfosäure wurde durch Neutralisiren der Sulfosäurelösung mit Baryumcarbonat und Eindampfen der abfiltrirten Lauge erhalten. Leicht lösliche Nadeln oder, aus concentrirteren Lösungen, Krystallconglomerate. Das Salz wurde bei 110° getrocknet.

0,2278 Grm. Substanz gaben 0,087 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{24}H_{34}O_6S_2Ba$:	Gefunden:
S = 22,18	22,36 %.

Das Magnesiumsalz der Sulfosäure ist charakteristisch und scheidet sich selbst aus verdünnten Lösungen der Sulfosäure beim Eingiessen in eine concentrirte Lösung von Magnesiumsulfat als schwer lösliches Salz aus. Die Krystalle wurden mit Wasser gewaschen, nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 110° getrocknet.

0,1716 Grm. Substanz gaben 0,041 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{24}H_{34}O_6S_2Mg$:	Gefunden:
Mg = 5,38	5,25 %.

as-Triäthylbenzolsulfochlorid, $C_6H_2(C_2H_5)_3.SO_2.Cl$.

Ein Theil des bei 110° getrockneten Natronsalzes wurde mit der $1^1/_2$fachen Menge Phosphorpentachlorid eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, das Produkt mit Eiswasser zersetzt, und das ölige Chlorid in der üblichen Weise

[1]) Ber. 10, 1494.

isolirt. Siedep. 202°—204° bei 32 Mm. Spec. Gew. 1,183 bei 25°. Stark lichtbrechendes, farbloses Oel.

0,1938 Grm. Substanz gaben 0,1758 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_2SCl$:	Gefunden:
S = 12,38	12,5 %.

Das Sulfamid, $C_6H_2(C_2H_5)_3SO_2.NH_2$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln. Schmelzp. 111°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0,0682 Grm. Substanz gaben 0,067 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{19}O_2NS$:	Gefunden:
S = 13,55	13,56 %.

Das Sulfanilid, $C_6H_2(C_2H_5)_3.SO_2NH.C_6H_5$, bildet sich, im Gegensatz zu der entsprechenden Verbindung des sym. Triäthylbenzols, unter lebhafter Erwärmung beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Sulfochlorids mit Anilin. Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen, und die abgeschiedenen Krystalle aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Farblose, rhombische Tafeln, Schmelzp. 108°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0,124 Grm. Substanz gaben 0,0928 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{23}O_2NS$:	Gefunden:
S = 10,01	10,32 %.

Die Synthese des asymm. Triäthylbenzols ist in Angriff genommen.

Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

XLIX. Ueber die Kuppelung der Toluidine mit Diazoverbindungen.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Diazoaminoverbindungen;

von

Hans Mehner.

Gelegentlich einer früheren Arbeit[1]) hatte ich die Beobachtung gemacht, dass m-Toluidin beim Kuppeln mit Diazobenzol-o-carbonsäuremethylester in wässrig-essigsaurer Lösung neben der Diazoaminoverbindung in erheblichem Masse das isomere Aminoazoprodukt bildet.

In Uebereinstimmung mit diesem eigenthümlichen, von dem seiner Isomeren wesentlich abweichenden Verhalten des m-Toluidins befindet sich eine schon von P. Griess[2]) gemachte Beobachtung. Gelegentlich des Studiums der Wanderung der Diazogruppe von der Diazobenzolsulfosäure an einfache Amine stellte er die merkwürdige Thatsache fest, dass, während in der sauren Lösung bei Verwendung von p-Toluidin lediglich, bei der von Anilin oder o-Toluidin ganz vorwiegend Wanderung der Diazogruppe eintritt, beim m-Toluidin dieselbe stark herabgemindert wird und dafür die Bildung des Chlorhydrats der Aminoazoverbindung stark prävalirt.

Da es mir von allgemeinem Interesse erschien, zu untersuchen, inwieweit in dieser Tendenz des m-Toluidins zur Bildung der Aminoazoverbindung eine allgemeine Eigenschaft dieses Amins vorliegt, habe ich die Einwirkuug desselben auf verschiedene einfache Diazoverbindungen studirt. Aber auch die beiden anderen Toluidine sind einer eingehenden Unter-

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 278 u. 307.

[2]) Ber. 15, 2185.

suchung in diesem Sinne gewürdigt worden zwecks Erkennung der hier obwaltenden Gesetzmässigkeiten.

Diazoamino- und Aminoazoderivate des o- und p-Toluidins sind bereits mehrfach beschrieben und eingehend untersucht worden. Das m-Toluidin hingegen hat sich bisher überhaupt nur geringer Würdigung zu erfreuen gehabt. Ueber Diazoaminoverbindungen desselben enthält die Litteratur keine Angaben; auch über Aminoazoderivate ist verhältnissmässig wenig verzeichnet. Das aus m-Toluidin erhältliche Aminoazotoluol ist bereits von Nietzki[1]) beschrieben worden. Auch in der Azofarbstofftechnik hat das m-Toluidin gelegentlich Verwendung gefunden. So bringen die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. seit dem Jahre 1896 unter dem Namen „Janusfarben" secundäre Disazofarbstoffe[2]) in den Handel, die zum Theil unter Verwendung von m-Toluidin als mittelständiger Componente hergestellt werden.

In der folgenden Arbeit sind die Ergebnisse der Untersuchungen niedergelegt über die Einwirkung des Diazobenzols sowie der drei Diazotoluole auf die Toluidine, schliesslich ist die Kuppelung der Toluidine mit den drei Nitrodiazobenzolen studirt worden.

Die Bedingungen, unter denen die Kuppelungen vollzogen wurden, sind vielfach variirt worden, und es hat sich gezeigt, dass der Charakter der erhaltenen Verbindungen sehr wesentlich von jenen abhängt.

I. Anilin und p-Toluidin.

Das Diazoaminobenzol hat sich einer so vielfachen und eingehenden Untersuchung zu erfreuen gehabt, dass bei einer neuen Bearbeitung dieses Gebietes nur wenig Neues zu Tage gefördert werden dürfte. Aber auch die Kuppelung des p-Diazotoluols mit Anilin wie die des Diazobenzols mit p-Toluidin ist so vielfach und genau erforscht worden[3]) dass ich mir von einer nochmaligen Durcharbeitung dieser Materie wenig Er-

[1]) Ber. **10**, 1155.

[2]) D.R.P. 93499; E. P. 1897, Nr. 5119; Fr. P. 264579.

[3]) Griess, Ann. Chem. **137**, 60 u. Ber. 7, 1619; Nölting u. Binder, Ber. **20**, 3005; Bamberger, Ber. **28**, 246; Hantzsch u. Mollwo Perkin, Ber. **30**, 1409.

folg versprach. Ich habe mich daher mit der Feststellung der mir für die späteren Schlussfolgerungen wichtigsten Thatsache begnügt, dass sich in beiden Fällen, wie bereits bekannt ist, lediglich Diazoaminoverbindung bildet, eine isomere Aminoazoverbindung niemals erhalten wird. Dass die in beiden Fällen erhaltenen Produkte identisch sind, ist mehrfach constatirt worden. Man hat es also hier mit einem vollständigen Analogon der Bildung des Diazoaminobenzols zu thun.

Das Benzol-azo-p-toluidin,

$$C_6H_5.N_2(1)C_6H_3\begin{matrix}(5)CH_3\\(2)NH_2\end{matrix},$$

ist unbekannt. Bei der Einwirkung von p-Toluidin im Verein mit seinem Chlorhydrat auf Diazoaminobenzol entsteht es nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, vielmehr bildet sich primär p-Diazoaminotoluol[1]), secundär Aminoazotoluol.[2])

II. Anilin und m-Toluidin.

A) m-Diazotoluol und Anilin.

Verfährt man zur Darstellung der Diazoaminoverbindung in der üblichen, zuerst von B. Fischer[3]) vorgeschlagenen Weise, indem man m-Toluidin in kalter salzsaurer Lösung mittelst Natriumnitrits diazotirt, dann die berechnete Menge einer Lösung von salzsaurem Anilin hinzufügt, so erhält man nach Zusatz überschüssigen Natriumacetats eine gelbe Emulsion, aus der sich alsbald hellgelbe Flocken absetzen. Das anfänglich etwas schmierige Rohprodukt wird nach mehrstündigem Stehen fest und sandig. Die Ausbeute ist höher und die Reinheit des Produktes noch grösser, wenn statt des Natriumacetats Natriumbicarbonat verwendet wird. Das Rohprodukt ist dann fester und heller gefärbt. Beim Umkrystallisiren des trocknen Produktes — in feuchtem Zustande erleidet es beim Erhitzen leicht tiefer gehende Zersetzung — aus siedendem Ligroïn erhält man derbe Nadeln von ganz hellgelber Farbe, die rein bei 86° schmelzen. In reinem Zustande sind sie ziemlich

[1]) Goldschmidt u. Bardach, Ber. 25, 1349 u. 1352.
[2]) Zincke u. Jänke, Ber. 21, 548.
[3]) Ber. 17, 641.

beständig, sind sie nur wenig verunreinigt, so verwandeln sie sich bei mehrwöchigem Stehen in eine braune, schmierige Masse, deren Schmelzpunkt erheblich tiefer liegt.

Der erhaltene Stoff ist die zu erwartende Diazoaminoverbindung

$$CH_3(3)C_6H_4(1)N_3H.C_6H_5,$$

Benzoldiazoamino-m-toluol.

Analysenergebnisse:

I. 0,1969 Grm. Subst. gaben 0,5332 Grm. CO_2 u. 0,1168 Grm. H_2O.

II. 0,1881 Grm. Subst. gaben 32,2 Cm.³ N bei 15° und 758 Mm. B.

III. 0,1937 Grm. Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure [1]) 22,0 Cm.³ N bei 15° und 760 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{13}N_3$:	73,9	6,2	19,9	13,3 %
Gefunden:				
I.	73,9	6,6	—	—
II.	—	—	20,1	—
III.	—	—	—	13,4 %.

Andere Produkte treten bei der Kuppelung von m-Diazotoluol mit Anilin nicht auf.

H. Goldschmidt [2]) hat im Verein mit seinen Schülern bekanntlich versucht, die vielumstrittene Frage der Constitution der Diazoamioverbindungen in einem einheitlichen Sinne zu lösen, indem er durch Addition von Phenylisocyanat sogenannte Diazoharnstoffe herstellte, welche beim Kochen mit Säuren, manchmal schon beim Erwärmen mit Benzol sich eindeutig spalten und darum nach seiner Meinung einen Rückschluss auf die Constitution der Diazoaminoverbindung zulassen. Ich habe nun beim vorstehend beschriebenen Benzoldiazoamino-m-toluol sowie bei einigen anderen ähnlich einfach zusammengesetzten Diazoaminoverbindungen die Bildung und Spaltung der Phenylisocyanatadditionsprodukte untersucht, um zu sehen, ob bei derartig ähnlichen Radicalen an der Diazoaminogruppe die Addition des Carbanils und demgemäss die Spaltung des

[1]) Diese sowie alle folgenden „Diazostickstoff"-Bestimmungen sind in dem früher von mir beschriebenen Apparat (dies. Journ. [2] 63, 304) ausgeführt worden.

[2]) Ber. 21, 1019 u. 21, 2557.

Diazoharnstoffs auch nur in eindeutigem Sinne stattfinde. Thatsächlich ist dies der Fall.

Beim vorliegenden Benzoldiazoamino-m-toluol verfährt man zur Darstellung des Diazoharnstoffs derart, dass man die sorgfältigst gereinigte Diazoaminoverbindung in absolutem Aether auflöst und Carbanil in etwas weniger als der berechneten Menge zufügt. Das Gemisch lässt man stehen oder erwärmt wohl auch schwach; sehr bald scheiden sich feine Nädelchen in kugelförmigen Aggregaten aus, und nach einiger Zeit ist die ganze Lösung zu einem dicken Brei geworden. Man filtrirt dann ab und wäscht mit nicht zuviel Aether sorgfältig nach. Ein geringer Ueberschuss an Diazoaminoverbindung empfiehlt sich deshalb, weil er leicht zu entfernen ist, während etwa überschüssiges Phenylisocyanat in Folge seines leichten Ueberganges in Diphenylharnstoff leicht den Einblick in die wahren Verhältnisse trübt.

Der so erhaltene Diazoharnstoff bildet feine weisse Nädelchen, die bei 116° unter Verpuffung und Bildung schwarzbrauner Zersetzungsprodukte schmelzen. Er ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, wenig in Aether.

Stickstoffbestimmung:

0,1454 Grm. Substanz gaben 22,0 Cm.³ N bei 22° und 753 Mm. B.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}ON_4$:	Gefunden:
N	17,0	17,1 %.

Zur Zersetzung dieses Diazoharnstoffs ist von den von Goldschmidt vorgeschlagenen Methoden die des Kochens mit Benzol nicht anwendbar, da der Stoff hiergegen beständig ist. Die Zersetzung gelingt jedoch sehr wohl, wenn man nach Goldschmidt Wasserdampf in 10 proc. Schwefelsäure einleitet, in der sich der Diazoharnstoff suspendirt befindet. Noch einfacher gestaltet sich aber die Zersetzung, wenn man den Diazoharnstoff in alkoholischer oder noch besser verdünnt alkoholischer Lösung kocht, da hierbei die den Einblick so leicht trübende „Cyanatspaltung" des Diazoharnstoffs vollständig vermieden wird. Im ersteren Falle, bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure, gehen nicht unbeträchtliche Mengen Phenylisocyanat über, die sich bald zu Diphenylharnstoff umsetzen. Im Rückstand befindet sich eine dunkelgefärbte Masse,

die erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure einerseits und von Thierkohle andererseits rein erhältlich ist und dann Carbanilid,

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\Big\rangle CO,$$

vom Schmelzp. 235° repräsentirt. Zu dem gleichen Ende gelangt man bei der alkoholischen Zersetzung, das Spaltungsprodukt ist nur leichter rein zu erhalten.

Stickstoffbestimmung.

0,1943 Grm. Subst. gaben 23,1 Cm.³ N bei 22,5° und 752 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}ON_2$:	Gefunden:
N	13,2	13,4 %.

Nach diesem Ergebnisse ist der ursprüngliche Diazoharnstoff als

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N \\ C_6H_5.NH \end{matrix}\Big\rangle \begin{matrix} N=N(1)C_6H_4(3)CH_3 \\ CO \end{matrix},$$

m-Toluol-azo-diphenylharnstoff,

anzusehen, und der Diazoaminoverbindung müsste man nach der Goldschmidt'schen Auffassung folgende Constitutionsformel zuschreiben:

$$CH_3(3)C_6H_4(1)N=N.NH.C_6H_5,$$

wenn man nicht nach R. von Walther[1]) einer symmetrischen Formulirung der Diazoaminoverbindungen den Vorzug geben will.

B) Diazobenzol und m-Toluidin.

Diazotirt man Anilin in der üblichen Weise in kalter salzsaurer Lösung mittels Natriumnitrit, setzt dann die Lösung der berechneten Menge salzsauren m-Toluidins und schliesslich einen Ueberschuss von Natriumacetat zu, so erhält man, wenn in nur mässig verdünnter Lösung gearbeitet wird, zunächst eine rothgelb gefärbte Lösung, die bald in eine orangefarbene Emulsion übergeht, um schliesslich eine schmierige, rothe bis violettrothe Masse mit gelblichen Stellen abzusetzen. Dieselbe ist nach mehrstündigem Stehen fest geworden und kann dann

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 528, 581; 55, 548.

abfiltrirt werden. Beim Auskochen mit Ligroïn geht das Product nur theilweise in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich hieraus gelbrothe Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroin unzersetzt bei 76° schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure entwickeln sie keinen Stickstoff, sie sind also keine Diazoaminoverbindung. Nach den Analysenresultaten sind sie aber der zu erwartenden Diazoaminoverbindung isomer, repräsentiren also die entsprechende Aminoazoverbindung.

Analysenergebnisse:

I. 0,1870 Grm. Subst. gaben 0,5085 Grm. CO_2 u. 0,1130 Grm. H_2O.
II. 0,2123 Grm. Subst. gaben 36,1 Cm.³ N bei 14,5° u. 758 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{13}N_3$:	73,9	6,2	19,9 %
Gefunden:			
I.	74,2	6,8	—
II.	—	—	20,0 %.

Man wird nicht fehlgehen, wenn man diesem Stoffe die Constitution

$$C_6H_5.N_2(1)C_6H_3\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

2-Methyl-4-amino-azobenzol,
Benzol-azo-m-toluidin,

zuschreibt.

In der Mutterlauge dieser Substanz findet sich noch ein andrer Stoff, der in Ligroïn leichter löslich und darum nur recht schwierig rein zu erhalten ist. Er krystallisirt aus Ligroïn in gelben Krystallen, die schliesslich bei 86° schmelzen und mit dem aus m-Diazotoluol und Anilin erhaltenen Produkte identisch sind. Auch bei der Addition von Phenylisocyanat werden identische Produkte erhalten. Die Identität zweier auf derart reciprokem Wege erhaltenen Diazoaminoverbindungen ist schon frühzeitig beobachtet worden.[1])

Der in Ligroïn unlösliche Theil des Rohproductes erweist sich bei näherer Untersuchung als das Chlorhydrat einer Aminoazobase, die sich aus demselben leicht erhalten lässt und aus Ligroïn in Form orangefarbener Nadeln vom Schmelz-

[1]) P. Griess, Ber. 7, 1619.

punkt 76° krystallisirt. Sie ist identisch mit dem vorstehend beschriebenen Benzol-azo-m-toluidin.

Bei der Kuppelung von Diazobenzol mit m-Toluidin hat sich also unter den erwähnten Versuchsbedingungen wesentlich die Aminoazoverbindung gebildet. Dass sich in concentrirterer Lösung trotz des überschüssigen Natriumacetats ein Theil derselben in Form seines Chlorhydrats ausscheidet, ist immerhin merkwürdig; Aehnliches ist aber schon früher von mir beobachtet worden.[1]) Arbeitet man in stark verdünnter Lösung, so erhält man nur die freie Aminoazobase neben etwas Diazoaminoverbindung.

Man könnte glauben, dass die Bildung der Aminoazoverbindung statt des zu erwartenden Diazoaminoproductes davon herrühre, dass primär das Chlorhydrat des Aminoazoderivates entstehe aus der Diazoverbindung und dem salzsauren Salz der Base, und dass diese Kuppelung sich so rasch vollziehe, dass das Natriumacetat nur fertig gebildetes Chlorhydrat vorfindet. Darnach müsste man lediglich oder wenigstens vorwiegend die Bildung der Diazoaminoverbindung erwarten, wenn man die Lösung des Diazoniumsalzes zu der mit überschüssigem Natriumacetat versetzten Lösung der berechneten Menge des salzsauren Amins giebt oder noch besser, wenn man beide Lösungen vorher mit Natriumacetat im Ueberschuss versetzt. Der Versuch hat das Gegentheil gezeigt. Stets bildet sich vorwiegend die Aminoazoverbindung.

Auch wenn andere Mittel zur Paralysirung der Mineralsäure verwendet werden, ist der Effect im Wesentlichen der gleiche. Von den angewendeten Mitteln hat sich in Folge seiner fast neutralen Reaction und geringen Löslichkeit in Wasser das Natriumbicarbonat besonders bewährt. Die Bildung des Chlorhydrats der Aminoazobase wird dann ganz verhindert. Das Rohprodukt zeichnet sich durch helle Farbe und gute Krystallisationsfähigkeit aus, die durch seine hohe Reinheit bedingt ist. Schmieren treten gar nicht auf, wie sonst nicht selten. Das Verhältniss von Aminoazoprodukt zu Diazoaminoverbindung wird durch Anwendung von Natriumbicarbonat statt Acetat nicht wesentlich geändert. Ein einmal aus möglichst

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 294.

wenig Ligroïn umkrystallisirtes Produkt gab bei einer Bestimmung des Diazostickstoffes folgendes Resultat:

0,2217 Grm. Substanz entwickelten beim Kochen mit Salzsäure 7,2 Cm.³ N bei 14° und 753 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_{13}H_{13}N_3$:	13,3	—
Gefunden:	3,8	29 %.

Wird statt des Natriumbicarbonats Natriumcarbonatlösung verwendet, so ist der Effect der nämliche, solange kein zu grosser Ueberschuss hiervon angewendet wird. Es ist leicht ersichtlich, dass dann eben die Wirkung desselben auf die des Natriumbicarbonats hinausläuft. Ein grösserer Ueberschuss an Natriumcarbonat aber führt leicht zu einer starken Verschmierung des Rohproduktes.

Die Verwendung freien Alkalis ist durchaus nicht zu empfehlen, da das Rohprodukt dann nur in geringerer Reinheit und Ausbeute entsteht. Dass die Verwendung von Soda bezw. Aetznatron bei Kuppelungen häufig nicht günstig zu wirken pflegt, ist bereits von Wallach[1]) beobachtet worden.

Ein Unterschied in dem Charakter der erhaltenen Reactionsprodukte lässt sich auch nicht constatiren, wenn in andrer als salzsaurer Lösung diazotirt wird. Benutzt man Salpetersäure und stumpft schliesslich mit Natriumacetat ab, so bildet sich zunächst eine eigelbe Emulsion, aus der sich allmählich eine violettrothe Masse absetzt. Beim Auskochen mit Ligroïn geht nur wenig in Lösung unter Zurücklassung von violettrothen Nadeln. Aus der Lösung erhält man einen in kurzen gelben Nädelchen krystallisirenden Stoff, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn bei 82°—86° unzersetzt schmilzt und die ziemlich reine Diazoaminoverbindung $C_6H_5.N_3H(1)C_6H_4(3)CH_3$ repräsentirt. Eine Bestimmung des Diazostickstoffes gab folgendes Resultat:

0,1508 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 17,0 Cm.³ N bei 14° und 753 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff
$C_{13}H_{13}N_3$:	13,3 %
Gefunden:	13,2 „.

[1]) Ber. 15, 28.

Die violettrothen Nadeln sind das salpetersaure Salz der Aminoazoverbindung,

$$C_6H_5.N_2(1)C_6H_3\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2.HNO_3\end{matrix}.$$

Hieraus erhält man leicht durch Auflösen in alkoholischem Ammoniak und Fällen mit Wasser die Base, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 76° schmilzt.

Benutzt man zur Abstumpfung der Mineralsäure Natriumbicarbonat, so ändern sich die Verhältnisse wenig, nur tritt statt des Nitrats lediglich die freie Aminoazoverbindung auf neben der Diazoaminoverbindung. Ein derart bereitetes, einmal aus möglichst wenig Ligroïn umkrystallisirtes Produkt gab beim Verkochen mit Salzsäure folgendes Resultat:

0,1233 Grm. Substanz gaben 4,0 Cm.³ N bei 14° und 746 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_{13}H_{13}N_3$:	13,3	—
Gefunden:	3,8	28 %.

Auch die Verwendung von Schwefelsäure bedingt keine wesentliche Aenderung des Ergebnisses.

Ueberraschender Weise zeigen die Verhältnisse ein ganz anderes Gesicht, wenn die Versuchsbedingungen etwas geändert werden und die Kuppelung durch Eintragen des festen Diazosalzes in die gekühlte Pyridinlösung des Amins ermöglicht wird. Es ist hierbei gleichgültig, ob man das Nitrat, Chlorid oder Sulfat des Diazobenzols zur Anwendung bringt. Man verfährt derart, dass man die Lösung des m-Toluidins in Pyridin durch Kältemischung gut kühlt und das trockene Diazoniumsalz in berechneter Quantität allmählich zugiebt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich auf Zusatz des Diazoniumsalzes sofort gelbroth, gleichzeitig erhöht sich die Temperatur. Bei den angestellten Versuchen wurde nun das Eintragen des Diazoniumsalzes so regulirt, dass dieselbe stets unter 0° blieb. Das Diazoniumsalz löst sich nur theilweise in der Pyridinlösung auf. Man lässt noch einige Zeit in der Kältemischung stehen unter öfterem Umrühren. Darauf setzt man eine reichliche Quantität Eis zu. Der Rest des Diazoniumsalzes löst sich hierbei auf und kuppelt mit dem noch vor-

handenen Amin. Es bildet sich zunächst eine gelbe Emulsion, aus der sich bald ein gelbrothes Oel absetzt, das nach längerem Stehen erstarrt. Das Produkt ist schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn rein und zeigt dann alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des

Benzoldiazoamino-m-toluols,

$CH_5.N_3H(1)CH_4(3)CH_3$.

Ein unter Verwendung von Diazobenzolnitrat dargestelltes Präparat zeigte folgende Zusammensetzung:

I. 0,1928 Grm. Subst. gaben 34,2 Cm.³ N bei 15,5° u. 734 Mm. B.
II. 0,1712 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 19,7 Cm.³ N bei 14,5° und 744 Mm. B.

Berechnet für	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{13}N_3$:	19,9	13,3 %
Gefunden:		
I.	20,1	—
II.	—	13,3 %.

Dieses von den oben mitgetheilten Erfahrungen so wesentlich abweichende Resultat liess mich zunächst der Vermuthung Raum geben, die erhaltene Verbindung könne eventuell Diazoaminobenzol sein, das sich unter Wanderung der Diazogruppe aus dem Diazobenzolnitrat gebildet habe. Dagegen spricht aber das mitgetheilte Analysenergebniss; der erhaltene Stoff ist thatsächlich Benzoldiazoamino-m-toluol. — Wie oben gezeigt worden ist, entsteht bei der Kuppelung von m-Diazotoluol und Anilin lediglich die Diazoaminoverbindung. Es lag darum die Vermuthung nicht allzu fern, dass die Bildung des Benzoldiazoamino-m-toluols aus Diazobenzol und m-Toluidin erst nach einer Wanderung der Diazogruppe[1]) vom Phenyl- zum Tolylrest eingetreten und so die — nach den oben mitgetheilten Erfahrungen anzunehmende — Tendenz des m-Toluidins umgangen sei, bei der Kuppelung Aminoazoverbindung zu bilden. Für die Richtigkeit dieser Annahme ergiebt sich alsbald ein Prüfstein in der Kuppelung trocknen m-Diazotoluolnitrats mit m-Toluidin in Pyridinlösung, weil hierbei eine Wanderung der Diazogruppe an einen anderen

[1]) Ueber Wanderungen der Diazogruppe vergl.: Schraube und Fritsch, Ber. 29, 287; Hantzsch u. Perkin, Ber. 30, 1412.

Rest ausgeschlossen ist. Da sich hierbei, wie später gezeigt werden wird, aber m-Diazoaminotoluol bildet, ist bei den Kuppelungen in Pyridin die Bildung von Diazoaminoverbindung in Fällen, in denen sich sonst Aminoazoverbindungen zu bilden pflegen, der Einwirkung des Pyridins zuzuschreiben. Ein Hinweis auf die Art dieses Einflusses wird sich bald ergeben.

Auffallend ist es, dass man nicht lediglich die Diazoaminoverbindung erhält, wenn man das Anilin in üblicher Weise in wässrig-salzsaurer Lösung diazotirt und die erhaltene Diazolösung zur Lösung der berechneten Menge m-Toluidin in Pyridin giebt, selbst dann nicht, wenn man das feste Diazoniumsalz vorher in Wasser löst und dann zu der Pyridinlösung setzt. In beiden Fällen erhält man neben der Diazoaminoverbindung reichliche Quantitäten des Aminoazoproduktes. Ein auf ersterem Wege erzeugtes Produkt erlangte erst nach fünfmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn den immerhin noch unscharfen Schmelzpunkt 83°—86°, war aber dann nach seinem Gehalt an Diazostickstoff reine Diazoaminoverbindung.

0,1406 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 16,8 Cm.³ N bei 15° und 747 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff
$C_{13}H_{13}N_3$:	13,3 %
Gefunden:	13,4 „.

Das verschiedene Verhalten des festen und des gelösten Diazoniumsalzes gegenüber einer Pyridinlösung muss um so merkwürdiger erscheinen, als das Diazoniumsalz sich zuerst nicht vollständig in der Pyridinlösung auflöst, sondern erst auf Zusatz von Eis.

Um einen genaueren Einblick in die bei der Kuppelung von Diazobenzol mit m-Toluidin obwaltenden Verhältnisse zu erlangen, habe ich die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Produkte auf ihren Gehalt an Diazoaminoverbindung untersucht. Da es mir trotz vielfacher Bemühungen nicht gelungen ist, in den Kuppelungsprodukten neben der Diazoamino- und der Aminoazoverbindung noch die Gegenwart andrer Kuppelungsprodukte nachzuweisen, so ist es als erwiesen zu betrachten, dass ein peinlichst hergestelltes Rohprodukt nur aus einem Gemisch jener beiden Isomeren besteht. Aus

dem Gehalt an Diazostickstoff muss sich also auch direct der an Diazoaminoverbindung berechnen lassen.

Es wurden folgende zwei Versuchsreihen ausgeführt:

I. Das Anilin wurde in salzsaurer Lösung diazotirt. 1,85 g frisch destillirtes Anilin (1 Mol.) wurden in 19 cm^3 10procent. Salzsäure (ca. $2^1/_2$ Mol.) gelöst; die Lösung wurde mit eiskaltem Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und dann noch durch Einwerfen einiger Eisstücke gekühlt, die durch Gefrierenlassen von destillirtem Wasser erhalten worden waren. Hierzu wurde allmählich die kalt gehaltene, filtrirte Lösung von 1,5 g Natriumnitrit (1 Mol.) gesetzt. Mit je einer so erhaltenen Diazolösung wurden die Kuppelungen mit m-Toluidin unter folgenden verschiedenen Umständen vorgenommen:

1. Zu der Diazolösung wurde die Lösung von 2,15 Grm. m-Toluidin (1 Mol.) in 8 $Cm.^3$ 10procent. Salzsäure (ca. 1 Mol.) gegeben und das Ganze sofort mit 10,9 Grm. krystallisirtem Natriumacetat (4 Mol.) unter Umrühren versetzt. Das Rohprodukt wurde nach 7 Stunden aus der constant kalt gehaltenen Lösung abfiltrirt und gut mit Wasser ausgewaschen, es zeigte braungelbe Farbe, das Filtrat war goldgelb. Die Nachfällung war minimal.

Ausbeute: 4,05 Grm., entsprechend 96% der Theorie.

0,2392 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Produktes gaben beim Kochen mit Salzsäure 11,5 $Cm.^3$ N bei 12,5° und 742 Mm. B.

Diazostickstoff	5,6 %
Diazoaminoverbindung .	42 „.

2. Es wurde wie bei 1. verfahren, nur wurde vor Vereinigung der beiden Lösungen das Natriumacetat zugegeben und zwar zur Diazolösung 6,8 Grm. ($2^1/_2$ Mol.) und zur salzsauren Lösung des m-Toluidins 4,1 Grm. ($1^1/_2$ Mol.). Das Rohprodukt war orangegelb, es wurde nach 7 Stunden aus der kalten Lösung abfiltrirt und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Das Filtrat war goldgelb, die Nachfällung minimal.

Ausbeute: 3,85 Grm., entsprechend 92% der Theorie.

0,2595 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure 12,0 $Cm.^3$ N bei 12,5° und 742 Mm. B.

Diazostickstoff	5,4 %
Diazoaminoverbindung .	40 „.

3. Es wurde wie bei 1. verfahren, nur statt des Natriumacetats die entsprechende Menge Natriumbicarbonat (6,7 Grm., d i. 4 Mol.) verwendet. Das nach 7 Stunden abfiltrirte Rohprodukt war bräunlichgelb, das Filtrat ganz hellgelb, die Nachfällung äusserst gering.

Ausbeute: 4,10 Grm., entsprechend 98% der Theorie.

0,2498 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure 13,3 Cm.³ N bei 12,5° und 742 Mm. B.

Diazostickstoff	6,2 %
Diazoaminoverbindung .	47 „.

4. Das hier angewandte Verfahren schliesst sich insofern an das unter 2. an, als die Paralysirung der Mineralsäure in beiden Fällen vor der Kuppelung vorgenommen wurde. Hier wurde aber Natriumbicarbonat verwendet. Zur Diazolösung wurden 4,2 Grm. ($2^1/_2$ Mol.), zur salzsauren Lösung des m-Toluidins 2,5 Grm. ($1^1/_2$ Mol.) $NaHCO_3$ gegeben. Das nach 7 Stunden abfiltrirte Rohprodukt war hellgelb, das Filtrat goldgelb, die Nachfällung minimal.

Ausbeute: 4,15 Grm., entsprechend 99% der Theorie.

0,2532 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure 13,8 Cm.³ N bei 12,5° und 742 Mm. B.

Diazostickstoff	6,3 %
Diazoaminoverbindung .	48 „.

5. Das Verfahren war das gleiche wie bei 1., nur wurde statt des Natriumacetats eine Lösung von überschüssigem, krystallisirtem Natriumcarbonat (22,8 Grm., d. i. 4 Mol.) zugegeben. Nach 8 Stunden war eine schmierige Masse ausgeschieden, die abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Die schmierige Beschaffenheit des Rohproduktes bedingt unvermeidliche Verluste beim Sammeln desselben, so dass sich die Ausbeute nicht genau angeben lässt, jedenfalls war sie mässig. Das Rohprodukt wurde beim Trocknen ziemlich fest, es zeigte violettbraune, das Filtrat goldgelbe Farbe, eine Nachfällung fand nicht statt.

0,2549 Grm. Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben beim Kochen mit Salzsäure 15,9 Cm.³ N bei 13,5° und 745 Mm. B.

Diazostickstoff	7,2 %
Diazoaminoverbindung .	54 „.

6. Das Verfahren schliesst sich eng an das unter 5. an, nur wurde die Natriumcarbonatlösung nicht nachträglich zugesetzt, sondern 14,3 Grm. ($2^1/_2$ Mol.) wurden zur Diazolösung, 8,5 Grm. ($1^1/_2$ Mol.) zur salzsauren Lösung des m-Toluidins gegeben. Das Produkt wurde nach 8 Stunden abfiltrirt, obgleich es noch recht schmierige Beschaffenheit zeigte. Es war von violettbrauner, das Filtrat von goldgelber Farbe; Nachfällung fand nicht statt. Die Ermittelung der Ausbeute unterblieb aus demselben Grunde wie bei 5.

0,2858 Grm. Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben beim Kochen mit Salzsäure 16,6 Cm.³ N bei 13,5° und 745 Mm. B.

Diazostickstoff	6,7 %
Diazoaminoverbindung .	51 „ .

II. Das Diazobenzolsalz wurde zunächst isolirt; der leichten Darstellungsweise wegen wurde Diazobenzolnitrat gewählt.

1. 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat (1 Mol.) wurden in die gekühlte Lösung von 1,05 Grm. m-Toluidin (1 Mol.) in 20 Cm.³ Pyridin allmählich eingetragen. Nach einigem Stehen in der Kältemischung wurde mit reinem Eiswasser und Eis gefällt. Nach $6^1/_2$ Stunden wurde abfiltrirt und sorgfältig mit Wasser ausgewaschen. Das Rohprodukt enthielt neben bräunlichgelben, sandigen Massen wenig goldgelbe Nädelchen. Das Filtrat war hellgelb; Nachfällung fand nicht statt.

Ausbeute: 1,90 Grm., entsprechend 90 % der Theorie.

0,2508 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure 26,2 Cm.³ N bei 15° und 743 Mm. B.

Diazostickstoff	12,0 %
Diazoaminoverbindung .	90 „ .

2. 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat wurden in reinstem Eiswasser gelöst und die Lösung dann zu der von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gesetzt. Das nach $6^1/_2$ Stunden abfiltrirte Rohprodukt war dem bei 1. erhaltenen äusserlich sehr ähnlich, das Filtrat war hellgelb; Nachfällung war nicht zu beobachten.

Ausbeute: 1,80 Grm., entsprechend 86 % der Theorie.

I. 0,2574 Grm. Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 18,6 Cm.³ N bei 12° und 744 Mm. B. beim Kochen mit Salzsäure.

II. 0,2657 Grm. gaben 19,6 Cm.³ bei 13,5° und 745 Mm. B.

	I.	II.
Diazostickstoff	8,4 %	8,6 %
Diazoaminoverbindung	63 „	64 „.

3. Die mit 4 Cm.³ 10 procent. Salzsäure (ca. 1 Mol.) versetzte Lösung von 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat in Eiswasser wurde zu der von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gegeben. Nach $6^1/_2$ Stunden wurde filtrirt. Das Rohprodukt war bräunlichgelb, das Filtrat goldgelb; Nachfällung trat nicht ein.

Ausbeute: 1,80 Grm., entsprechend 86 % der Theorie.

0,2585 Grm. Substanz gaben 17,1 Cm.³ N bei 12,5° und 742 Mm. B. beim Kochen mit Salzsäure.

Diazostickstoff	7,9 %
Diazoaminoverbindung .	58 „.

4. 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat wurden in Eiswasser gelöst; nach Zugabe von 1,2 Grm. Eisessig (ca. 2 Mol.) wurde die Lösung zu der von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gesetzt. Das Kuppelungsprodukt wurde nach $6^1/_2$ Stunden abfiltrirt und mit Wasser gewaschen. Es war bräunlichgelb und enthielt einige hellgelbe feine Nadeln; das Filtrat war goldgelb, Nachfällung zeigte sich nicht.

Ausbeute: 1,85 Grm., entsprechend 88 % der Theorie.

0,2542 Grm. Substanz gaben 18,3 Cm.³ N bei 12° und 744 Mm. B. beim Kochen mit Salzsäure.

Diazostickstoff	8,4 %
Diazoaminoverbindung .	63 „.

5. Die Lösung von 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat in Eiswasser wurde mit 1,7 Grm. Natriumbicarbonat (2 Mol.) versetzt und zur Lösung von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gegeben. Nach $6^1/_2$ Stunden wurde filtrirt; das Rohprodukt war gelb, ebenso das Filtrat; Nachfällung erfolgte nicht.

Ausbeute: 1,80 Grm., entsprechend 86 % der Theorie.

0,2707 Grm. Substanz gaben 21,7 Cm.³ N bei 12° und 744 Mm. B.

Diazostickstoff	9,4 %
Diazoaminoverbindung .	70 „.

6. Zur Lösung von 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat in Eiswasser wurden 1,75 Grm. Chlornatrium, in wenig Wasser gelöst, gegeben (ca. 3 Mol.); diese Lösung wurde zu der von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gesetzt. Das Rohprodukt wurde nach $6^1/_2$ Stunden filtrirt und ausgewaschen,

es zeigte gelbe Farbe und war mit goldgelben Nädelchen durchsetzt. Das Filtrat war goldgelb, Nachfällung fand nicht statt.

Ausbeute: 1,85 Grm., entsprechend 88% der Theorie.

0,2485 Grm. Substanz gaben 17,5 Cm.³ N bei 12° und 744 Mm. B.

Diazostickstoff	8,2 %
Diazoaminoverbindung .	62 „ .

7. 1,65 Grm. Diazobenzolnitrat wurden in Eiswasser gelöst; die Lösung wurde nach Zugabe von 5,7 Grm. krystallisirter Soda (2 Mol.), in wenig Wasser gelöst, zur gekühlten Lösung von 1,05 Grm. m-Toluidin in 20 Cm.³ Pyridin gesetzt. Das Kuppelungsprodukt war ölig und wurde auch nach längerem Stehen nicht fest. Von einer weiteren Untersuchung desselben ist deshalb abgesehen worden.

Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der in den beiden vorstehend beschriebenen Versuchsreihen gewonnenen Resultate.

I.

	1	2	3	4	5	6
	$NaC_2H_3O_2$		$NaHCO_3$		Na_2CO_3	
Ausbeute %	96	92	98	99	—	—
Diazostickstoff %	5,6	5,4	6,2	6,3	7,2	6,7
Diazoaminoverbindung %	42	40	47	48	54	51

II.

	1	2	3	4	5	6
	Diazoniumsalz fest	Diazoniumsalz in Wasser gelöst				
	—	—	HCl	$C_2H_4O_2$	$NaHCO_3$	NaCl
Ausbeute %	90	86	86	88	86	88
Diazostickstoff %	12,9	8,6	7,9	8,4	9,4	8,2
Diazoaminoverbindung %	90	64	58	63	70	62

Wenn auch bei den Analysen nur sorgfältigst hergestellte Durchschnittsproben zur Verwendung kamen, so muss doch zugegeben werden, dass den gewonnenen Resultaten nicht absolute Genauigkeit zugeschrieben werden kann. Immerhin aber

glaube ich, auf dem beschrittenen Wege gute Vergleichswerthe erhalten zu haben, und halte es daher auch für berechtigt, aus ihnen weitergehende Schlüsse zu ziehen.

I. Aus den Resultaten der ersten Versuchsreihe geht zunächst unzweifelhaft hervor, dass es für die Ausbeute an Diazoaminoverbindung gleichgültig ist, ob man die Abstumpfungsmittel vor oder nach der Vereinigung der Diazolösung mit der des Amins zugiebt. Aus dem Vergleich der beim Arbeiten mit Natriumacetat, Natriumbicarbonat und Natriumcarbonat erhaltenen Werthe aber ergiebt sich, dass für die Materialausbeute die Verwendung von Natriumbicarbonat am vortheilhaftesten ist. Das unter Verwendung von Soda erhaltene Produkt enthält zwar procentual etwas mehr Diazoaminoverbindung, aber die Materialausbeute ist bedeutend niedriger und die Reinheit des Rohproduktes lässt sehr zu wünschen übrig, dasselbe ist nicht unbeträchtlich verschmiert.

Beim Diazotiren und Kuppeln in wässriger Lösung entstehen ungefähr zu gleichen Theilen Diazoamino- und Aminoazoverbindung. Die Menge der letzteren wächst mit der Concentration der Wasserstoffionen in der Lösung, sie ist darum am grössten bei Verwendung von Natriumacetat, am geringsten bei der von Natriumbicarbonat.

Nach allem empfiehlt sich beim Arbeiten in wässriger Lösung das Natriumbicarbonat als Abstumpfungsmittel. Dass in einigen Fällen langsamer Kuppelung der Diazoverbindung mit dem Amin doch das Natriumacetat vorzuziehen ist, wird später gezeigt werden.

II. Bei Verwendung von Pyridin ist die Materialausbeute durchgängig etwas geringer wegen der immerhin nicht unbeträchtlichen Lösungsfähigkeit der Reactionsflüssigkeit in Folge ihres Gehaltes an Pyridin; der Gehalt des Rohproduktes an Diazoaminoverbindung stellt sich aber durchgängig höher als beim Arbeiten ohne Pyridin.

Besonders auffällig ist der Einfluss des Wassers. Bei der Kuppelung des festen Diazosalzes erhält man fast ausschliesslich Diazoaminoverbindung, während lediglich durch Auflösen des ersteren in Wasser der Gehalt des Reactionsproduktes an letzterer auf $^2/_3$ sinkt. Des Weiteren hat der Zusatz eines Neutralsalzes (6) keinen merklichen Einfluss, der von Salzsäure

erhöht etwas den Gehalt an Aminoazoverbindung, der von Essigsäure bedingt keine Aenderung in der Zusammensetzung des Rohproduktes. Es will mir aber auch hierbei erscheinen, als ob die Concentration der Wasserstoffionen in der Lösung eine entscheidende Rolle spiele. Bei der Kuppelung festen Diazosalzes mit dem Amin wird der an die Diazoverbindung gebundene Säurerest durch das Pyridin alsbald vollständig paralysirt, eine hydrolytische Spaltung des Pyridinsalzes aber kann nicht eintreten eben in Folge Abwesenheit des Wassers. Bei der Fällung mit Eiswasser scheidet sich nun die Diazoaminoverbindung sofort als solche aus, durch den Uebergang in eine andere Phase wird der auf Bildung von Aminoazoverbindung hinzielende Einfluss der durch hydrolytische Spaltung des Pyridinsalzes entstehenden Wasserstoffionen hintangehalten. Dass aber die Ausbeute an Diazoaminoverbindung 100% nicht erreicht, erklärt sich einfach daraus, dass ein Theil des Diazosalzes sich in der Pyridinlösung unverändert hält und erst nach dem Zusatz von Eiswasser mit dem Amin in Reaction tritt. Für diesen Theil der Diazoverbindung sind aber bei der Kuppelung dieselben Bedingungen wie unter II, 2 gegeben.

Wird die Diazoverbindung erst in Wasser gelöst, so ist bei der Kuppelung die Möglichkeit der hydrolytischen Spaltung des entstehenden Pyridinsalzes gegeben, und die gebildeten Wasserstoffionen wirken entweder katalytisch beschleunigend auf die Umlagerung der Diazoaminoverbindung in das Aminoazoderivat[1]) oder veranlasst bei der Kuppelung neuer Moleküle direkt die Bildung der Aminoazo- statt der Diazoaminoverbindung.

Ein Zusatz von Neutralsalz hat keinen Einfluss auf den Gehalt des Reactionsproduktes an Diazoaminoverbindung, weil dadurch der Gehalt der Lösung an Wasserstoffionen nicht erheblich beeinflusst wird. Die schwache Essigsäure wird von dem überschüssigen Pyridin verhindert, einen merklichen Einfluss auszuüben. Dagegen bewirkt Zusatz von Salzsäure einen

[1]) Dass Säuren umlagernd auf Diazoaminoverbindungen einwirken können, ist schon von Friswell und Green (Ber. 19, 2034) beobachtet worden.

beträchtlichen Ausfall an Diazoaminokörper, weil durch den höheren Gehalt der Lösung an Pyridinsalz auch in erhöhtem Masse die Entstehung von Wasserstoffionen durch hydrolytische Spaltung desselben ermöglicht ist.

Setzt man Natriumbicarbonat zur Lösung des Diazoniumsalzes, so bildet sich das Natriumsalz seines Säurerestes. Die Lösung kann dann höchstens nur so viel Wasserstoffionen enthalten, als der Menge der gelösten HCO_3- und CO_3-Ionen entspricht, die erfahrungsgemäss sehr gering ist. Nach der vorstehend entwickelten Auffassung müsste sich also in diesem Falle eine Erhöhung des Gehaltes an Diazoaminoverbindung feststellen lassen. Dass dieselbe thatsächlich beobachtet wird, scheint mir eine gute Bestätigung meiner Theorie zu sein.

III. Anilin und o-Toluidin.

A) Diazobenzol und o-Toluidin.

Diazotirt man Anilin in kalter, wässrig-salzsaurer Lösung mittels Natriumnitrits, setzt dann die berechnete Menge einer Lösung salzsauren o-Toluidins hinzu und fällt schliesslich durch überschüssiges Natriumacetat, so entsteht eine gelbe Emulsion, aus der sich auch beim Arbeiten unter starker Abkühlung nur ein braunes Oel abscheidet. Nach längerem Stehen filtrirt man dasselbe am besten durch ein feuchtes Filter ab, wobei nicht unbeträchtliche Gasentwicklung auftritt zum Zeichen, dass sich Diazoverbindungen zersetzen. Das Oel setzt auch nach langem Stehen nur wenig feste Substanz ab, und es ist daher am zweckmässigsten, dasselbe direct in nicht zuviel heissem Ligroïn zu lösen. Aus dieser Lösung setzen sich bald braunrothe Nadeln ab, die sich bei langsamem Eindunsten der Lösung noch etwas vermehren und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gelbrothe breite Nadeln bilden, die bei 118°—119° unzersetzt schmelzen. Dieselben sind eine Aminoazoverbindung; die Analyse ergiebt die Formel $C_{13}H_{13}N_3$. Man wird daher der Substanz die Konstitutionsformel

$$C_6H_5.N_2(1)C_6H_3\begin{matrix}(3)\,CH_3\\(4)\,NH_2\end{matrix},$$

3-Methyl-4-aminoazobenzol,
Benzol-azo-o-toluidin,

zuschreiben müssen.

Analysenergebnisse:

I. 0,2201 Grm. Subst. gaben 0,5980 Grm. CO_2 u. 0,1331 Grm. H_2O.
II. 0,1985 Grm. Subst. gaben 33,9 Cm.³ N bei 16° und 755 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{13}N_3$:	73,9	6,2	19,9 %
Gefunden:			
I.	74,1	6,8	—
II.	—	—	19,9 %.

Die Verbindung wird nur in geringer Ausbeute erhalten, die Hauptquantität der angewandten Materialien ist in der Mutterlauge der ersten Krystallisation enthalten. Dieselbe hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, das auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden konnte. Dasselbe enthält zweifellos die Diazoaminoverbindung

$C_6H_5.N_3H(1)C_6H_4(2)CH_3$,
1-Methyldiazoaminobenzol,
Benzoldiazoamino-o-toluol,

denn beim Kochen mit Salzsäure entwickelt es reichlich Stickstoff.

Auf Grund dieser Versuche darf es als erwiesen betrachtet werden, dass sich das o-Toluidin mit der Diazoverbindung im Wesentlichen zur Diazoaminoverbindung vereinigt hat; in Folge der unbesetzten p-Stellung in dem Amin ist aber auch eine Tendenz zur Bildung des Aminoazoderivates vorhanden. Letzteres ist im vorliegenden Falle das einzig fassbare Produkt. Der Reactionsverlauf ist im Wesentlichen der nämliche bei Verwendung von Natriumbicarbonat statt Natriumacetat; es wird neben vorwiegend Diazoaminoverbindung (ölig) das gleiche Aminoazoprodukt erhalten. In der filtrirten Reactionsflüssigkeit scheidet sich aber nach längerem Stehen eine braune, etwas schmierige Masse aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol rothe Nadeln vom Schmelzp. 118° liefert. Dieselben repräsentiren gleichfalls das Benzol-azo-o-toluidin.

Stickstoffbestimmung:

0,1631 Grm. Substanz gaben 27,7 Cm.³ N bei 16° und 755 Mm. B.

	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3$:	Gefunden:
N	19,9	19,8 %.

In der alkoholischen Mutterlauge dieser Substanz findet sich noch eine weitere, die aus verdünntem Alkohol in Form gelber Nadeln vom Schmelzp. 152° krystallisirt. Sie charakterisiren sich als Oxyazoverbindung und sind thatsächlich nichts weiter als Oxyazobenzol, $C_6H_5.N_2(1)C_6H_4(4)OH$.

Stickstoffbestimmung:

0,1241 Grm. Substanz gaben 16,5 Cm.³ N bei 16° und 756 Mm. B.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}ON_2$:	Gefunden:
N	15,4	15,5 %.

Die Bildung dieses Produktes ist so zu erklären, dass ein Theil des o-Toluidins sich nach Zusatz von Natriumbicarbonat in Folge Uebergangs in eine andre Phase der Kuppelung entzieht. Ein Theil des dadurch in der Reactionsflüssigkeit im Ueberschuss vorhandenen Diazobenzols erleidet im Laufe der Zeit den leichten Uebergang in Phenol, welches dann mit Diazobenzol zu Oxyazobenzol zusammentritt. Es ist einleuchtend, dass in ähnlichen Fällen die Bildung von Oxyazoverbindungen um so reichlicher erfolgen muss, je langsamer die Kuppelung der Diazoverbindung mit dem Amin verläuft, denn dann wird eine um so grössere Quantität des letzteren nach der Ausscheidung durch das Bicarbonat Gelegenheit finden, sich der Kuppelung zu entziehen, mithin eine um so grössere Quantität Diazoverbindung in Lösung bleiben und allmählich Oxyazoverbindung bilden. Verwendet man aber in einem solchen Falle Natriumacetat, so wird durch die gebildete Essigsäure das Amin reichlicher in Lösung gehalten, in Folge dessen mehr Diazoamino-, weniger Oxyazoverbindung gebildet. Die Verwendung von Natriumbicarbonat zur Abstumpfung der Säure bei Kuppelungen zu Diazoamino- bezw. Aminoazoverbindungen ist darum nur dann vortheilhaft, wenn die Kuppelung an sich schon rasch verläuft. In diesem Falle aber pflegen dann die erhaltenen Produkte einen höheren Grad von Reinheit und Krystallisationsfähigkeit zu besitzen als bei Verwendung von Natriumacetat. Auf ein eclatantes Beispiel reichlicher Bildung von Oxyazo- und Oxydisazoverbindungen wird gelegentlich der Besprechung der Kuppelungen von o-Diazotoluol und p-Toluidin einzugehen sein.

Isolirt man zunächst das Benzoldiazoniumsalz und trägt es dann in die Lösung der berechneten Menge o-Toluidin in Pyridin ein, so erhält man beim Fällen mit Wasser lediglich ein Oel. In demselben ist die vorstehend beschriebene Aminoazoverbindung nicht nachweisbar, vielmehr dürfte nur die Diazoaminoverbindung vorliegen. Schliesslich scheiden sich aber doch einige gelbe Nädelchen aus, die, auf dem Thonteller von anhaftendem Oel befreit und aus Ligroïn umkrystallisirt, bei 93° unzersetzt schmolzen und als Diazoaminobenzol erkannt wurden. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,0771 Grm. Substanz gaben 14,3 Cm.³ N bei 12° und 740 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3$:	Gefunden:
N	21,3	21,5 %.

Da das Auftreten von Diazoaminobenzol nicht nur bei Anwendung von Benzoldiazoniumsulfat, sondern auch von peinlichst hergestelltem Nitrat beobachtet wurde, kann es nicht wohl auf einen etwaigen Gehalt dieser Salze an Anilinsalz zurückgeführt werden, vielmehr ist zu seiner Erklärung eine Wanderung der Diazogruppe vom Phenyl- zum Tolylrest anzunehmen. Auf weitere Beispiele solcher Wanderungen wird noch mehrfach zurückzukommen sein.

Die Anwendung von Pyridin bewirkt also auch im vorliegenden Falle ein Zurücktreten der Bildung des Aminoazoproduktes.

B) o-Diazotoluol und Anilin.

Bei der Kuppelung von Diazobenzol und o-Toluidin ist nur die Aminoazoverbindung krystallisirt zu erhalten. Bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und Anilin entsteht lediglich die Diazoaminoverbindung. Das auf verschiedenste Weise dargestellte Produkt bleibt aber auch beim Operiren unter starker Abkühlung stets ölig. Selbst in Kältemischung gebracht, wird es nur zähflüssig. Auch festes o-Diazotoluolnitrat liefert mit Anilin in Pyridinlösung lediglich ein Oel. Eine weitere Reinigung der zweifellos vorliegenden Diazoaminoverbindung

$$C_6H_5.N_3H(1)C_6H_4(2)CH_3,$$

Benzol-Diazoamino-o-toluol,

2-Methyldiazoaminobenzol,

ist darum nicht möglich. Auch von einer Analyse des Oeles ist abgesehen worden.

IV. p-Toluidin und p-Toluidin.

Bei der Kuppelung von p-Diazotoluol mit p-Toluidin wird in jedem Falle lediglich

p-Diazoaminotoluol,

$$CH_3(4)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(4')CH_3,$$

erhalten. Diese Thatsache ist bereits P. Griess[1]) bekannt gewesen. Das isomere Aminoazotoluol bildet sich bei der Kuppelung niemals, es entsteht aber beim Behandeln des vorstehenden Diazoaminoproduktes mit p-Toluidin und dessen Chlorhydrat.[2]) Im Gegensatz hiermit befindet sich allerdings die im „Beilstein", Bd. IV, S. 1568 (3. Aufl., 1899) zu treffende Angabe, dass das p-Diazoaminotoluol nicht in das isomere Aminoazoprodukt verwandelbar sei. Diese Notiz scheint ihren Grund zu haben in einer irrthümlichen Auffassung zweier früheren Litteraturangaben. Hofmann und Geyger berichten in Gemeinschaft mit Martius[3]), dass sie beim Versuche der directen Darstellung der Aminoazoverbindung nicht zu dieser, sondern zur isomeren Diazoaminoverbindung gelangten. Das nämliche Resultat erzielte später Nietzki[4]); auch gelingt nach letzterem die Umlagerung nicht in alkoholischer Lösung.

V. p-Toluidin und m-Toluidin.

A) m-Diazotoluol und p-Toluidin.

Diazotirt man m-Toluidin in der üblichen Weise in kalter salzsaurer Lösung und giebt salzsaures p-Toluidin in berechneter Menge hinzu, so entsteht beim Abstumpfen der Mineralsäure mittels Natriumacetats zunächst eine hellgelbe Emulsion, welche alsbald ein Rohprodukt fallen lässt, das dem bei der üblichen Darstellungsweise des Diazoaminobenzols er-

[1]) Ann. Chem. 121, 277.

[2]) Nölting und Witt, Ber. 17, 78; Zincke und Lawson, Ber. 19, 1453.

[3]) Ber. 5, 475. [4]) Das. 10, 662.

haltenen ungemein ähnlich ist. Der Erfolg ist der gleiche, wenn statt des Natriumacetats Natriumbicarbonat Verwendung findet. Das Rohprodukt ist dann nur etwas heller in der Farbe, die Ausbeute ein wenig höher. Der erhaltene Stoff ist in jedem Falle ganz einheitlich, er ist leicht löslich in den organischen Solventien in der Hitze, weniger in der Kälte. Man reinigt ihn zweckmässig durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn, er bildet dann schöne, derbe, schwefelgelbe Nadeln, die bei 96°—97° unzersetzt schmelzen. Seine Constitution ist folgende:

$$CH_3(3)C_6H_4(1)N_2H(1')C_6H_4(4')CH_3,$$

3,4'-Dimethyldiazoaminobenzol,

m,p-Diazoaminotoluol.

Analysenergebnisse:

I. 0,2070 Grm. Subst. gaben 0,5671 Grm. CO_2 u. 0,1276 Grm. H_2O.

II. 0,2177 Grm. Subst. gaben 35,0 Cm.³ N bei 15° und 758 Mm. B.

III. 0,2198 Grm. Subst. gaben 23,6 Cm.³ N bei 15° und 760 Mm. B. beim Kochen mit Salzsäure.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7	12,5 %
Gefunden:				
I.	74,7	6,9	—	—
II.	—	—	18,9	—
III.	—	—	—	12,6 %.

Zum Zwecke der Darstellung des Phenylisocyanatadditionsproduktes dieser Diazoaminoverbindung löst man sie in wenig absolutem Aether auf und giebt etwas weniger als die berechnete Menge an Carbanil zu. Nach einiger Zeit, besonders wenn etwas erwärmt oder geschüttelt wird, schliesslich aber auch freiwillig, entstehen kugelige Aggregate feiner weisser Nadeln, bis schliesslich die ganze Flüssigkeit einen dicken Krystallbrei bildet. Nach dem Waschen mit Aether ist der Stoff rein und bildet weisse Nadeln, die bei 115° unter spontaner Zersetzung und Bildung braungefärbter Zersetzungsprodukte schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{21}H_{20}ON_4$.

Stickstoffbestimmung:

0,2055 Grm. Substanz gaben 29,8 Cm.³ N bei 22° und 753 Mm. B.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}ON_4$:	Gefunden:
N	16,3	16,4 %.

Der Diazoharnstoff ist trocken ziemlich beständig; auch beim Erwärmen, in indifferenten Solventien suspendirt, hält er sich unverändert. Zur Bestimmung seiner Constitution wurde er gespalten. Bei der Zersetzung in verdünnter Schwefelsäure ist nicht unbeträchtliche Cyanatspaltung zu bemerken, der Rückstand bildet ein braunschwarzes Oel, das beim Erkalten zu einer pechartigen schwarzen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol unter Zuhilfenahme von Salzsäure und Zinnchlorür einerseits, von Thierkohle andrerseits erhielt ich hieraus schliesslich ein in fast weissen Nadeln vom Schmelzp. 165° krystallisirendes Produkt, also

Phenyl-m-tolylharnstoff,

$C_6H_5.NH.CO.NH(1)C_6H_4(3)CH_3$.

Besser gelingt die Spaltung durch Kochen des Diazoharnstoffes mit verdünntem Alkohol. Man erhält direct schwach bräunliche Nadeln vom Schmelzp. 163°—164°. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol werden sie rein weiss erhalten, der Schmelzpunkt steigt schliesslich auf 173°—174°, dem des reinen Phenyl-m-tolylharnstoffes. Phenyl-p-tolylharnstoff liess sich nicht nachweisen.

Stickstoffbestimmung:

0,2008 Grm. Substanz gaben 21,5 Cm.³ N bei 22° und 752 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,4	12,2 %.

Auf Grund dieses Befundes muss dem Diazoharnstoff folgende Constitution zugeschrieben werden:

$$CH_3(3')C_6H_4(1')N\text{——}N{=}N(1)C_6H_4(4)CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad

auch auf anderem Wege ist sie bisher noch nicht dargestellt worden.

B) p-Diazotoluol und m-Toluidin.

Diazotirt man p-Toluidin in salzsaurer Lösung in der üblichen Weise und kuppelt mit m-Toluidin, so entsteht auf Zusatz von Natriumacetat oder Natriumbicarbonat eine gelbe Emulsion, die sich bald zu gelben Flocken verdichtet. Das Rohprodukt wird nach dem Trocknen am besten aus Ligroïn umkrystallisirt. Hierbei verfährt man zweckmässig derart, dass man dasselbe mit wenig Ligroïn auskocht, den Rückstand aber mit einer genügenden Menge Ligroïn in Lösung bringt. Letztere setzt beim Erkalten in reichlicher Quantität einen in gelbrothen bis gelbbraunen Nadeln vom Schmelzp. 127° krystallisirenden Stoff ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn ist derselbe vollständig rein und von goldgelber Farbe; Schmelzp. 127°. Die erste Lösung scheidet beim Erkalten denselben Stoff ab; aus der Mutterlauge erhält man einen weiteren Theil desselben, schliesslich aber in sehr geringer Quantität einen leichter löslichen, in ganz hellgelben Nadeln krystallisirenden Stoff, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn schliesslich bei 94°—96° schmilzt.

Der Stoff vom Schmelzp. 127° ist eine Aminoazoverbindung, da er mit Salzsäure keinen Stickstoff entwickelt. Ihm muss die Constitution

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')CH_3\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

2, 4′-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
p-Toluolazo-m-toluidin,

zugeschrieben werden. Er ist bereits früher von Nietzki auf anderem Wege[1]), nämlich aus p-Diazoaminotoluol und salzsaurem m-Toluidin in alkoholischer Lösung erhalten worden.

Das Produkt vom Schmelzp. 94°—96° hingegen ist eine Diazoaminoverbindung. Es ist identisch mit dem aus m-Diazotoluol und p-Toluidin erhaltenen

m, p-Diazoaminotoluol.

---

[1]) Ber. **10**, 1156.

Eine Bestimmung des Diazostickstoffs gab folgendes Resultat:

0,0976 Grm. Substanz gaben 10,2 Cm.³ N bei 15° und 760 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$:	Gefunden:
Diazostickstoff	12,5	12,3 %.

Die Bildung des Diazoaminoproduktes tritt bei der vorstehend beschriebenen Kuppelung sehr stark in den Hintergrund (weit mehr als bei der Kuppelung von Diazobenzol mit m-Toluidin), sie ist auch dann noch sehr gering, wenn die auf üblichem Wege bereitete Diazolösung zur Pyridinlösung des m-Toluidins gegeben wird. Die Verhältnisse ändern sich aber wesentlich, wenn man festes p-Diazotoluolnitrat in die Pyridinlösung des m-Toluidins einträgt. Das beim Fällen mit Eiswasser erhaltene, zunächst schmierige Produkt wird nach längerem Stehen vollständig fest. Beim Umkrystallisiren aus nicht zu wenig heissem Ligroïn giebt es bei sehr langsamem Erkalten die braungelben Nadeln des p-Toluol-azo-m-toluidins vom Schmelzp. 127° neben den gelben der isomeren Diazoaminoverbindung, beide für sich zu getrennten, kugelförmigen Aggregaten angehäuft. Die Diazoaminoverbindung ist im Ueberschuss, derselbe ist aber nicht so beträchtlich wie bei der Kuppelung festen Diazobenzolnitrats mit m-Toluidin.

Im vorliegenden Falle zeigt es sich besonders deutlich, dass die Anwendung fester Diazoniumsalze und das Kuppeln in Pyridin nur einen Einfluss ausübt auf die quantitative Zusammensetzung des Reactionsproduktes, nicht aber einen qualitativen Unterschied bedingt.

Nimmt man zum Umkrystallisiren des in Pyridin hergestellten Reactionsproduktes eine zu geringe Quantität Ligroïn, so krystallisiren beide Produkte zusammen aus in ganz einheitlichen Mischkrystallen, die bei 91°—92° zu schmelzen pflegen und feine goldgelbe Nadeln bilden.

VI. o-Toluidin und p-Toluidin.

A) o-Diazotoluol und p-Toluidin.

Besonders merkwürdig liegen die Verhältnisse bei der Vereinigung von o-Diazotoluol und p-Toluidin. Diese Kuppelung

verläuft verhältnismässig langsam. Dieser Umstand sowie die Schwierigkeit, das Reactionsprodukt gut krystallisirt zu erhalten, mögen der Grund sein, warum diese Reaction bisher noch nicht erforscht worden ist. Bestimmend für den Verlauf der Reaction und den Charakter der erhaltenen Endprodukte ist wegen des langsamen Verlaufs der Kuppelung die Wahl des Mittels, das zur Abstumpfung der Mineralsäure verwendet wird.

Benutzt man das zu Folge seiner fast neutralen Reaction und geringen Löslichkeit in Wasser in vielen Fällen, wie gezeigt worden ist, so ausgezeichnet wirkende Natriumbicarbonat, so ist der Gang der Reaction ein ganz unerwarteter. Das Natriumbicarbonat setzt dann nämlich in der Reactionsflüssigkeit, die also im Wesentlichen o-Diazotoluolchlorid neben salzsaurem p-Toluidin enthält, letzteres in Freiheit. Da nun die Kuppelung desselben mit o-Diazotoluol — aus welchen Gründen, bleibe dahingestellt — recht langsam verläuft, scheidet sich ein beträchtlicher Theil des p-Toluidins zu Folge seiner geringen Löslichkeit in Wasser und noch geringeren in der vorliegenden Kochsalzlösung aus. Durch den Uebergang in eine andere Phase aber wird die an sich schon geringe Reactionsgeschwindigkeit der Kuppelung des o-Diazotoluols mit dem p-Toluidin in Folge des geringen Gehaltes der in Frage kommenden Phase derart herabgedrückt, dass sie vollkommen in den Hintergrund tritt, und Nebenreactionen vorherrschen. Diazotirt man also o-Toluidin in salzsaurer Lösung und setzt die einem Molekül entsprechende Menge einer Lösung von salzsaurem p-Toluidin hinzu, so scheidet sich auf Zusatz von Natriumbicarbonat ein dickes, braunes Oel ab. Nach längerem Stehen zeigt sich auch bei hinreichender Kühlung eine beginnende Zersetzung der Diazoverbindungen durch Gasentwicklung an. Filtrirt man nach mehrstündigem Stehen das Oel durch ein feuchtes Filter ab, so tritt noch reichlichere Gasentwicklung auf. Das Oel besteht im Wesentlichen nachweislich aus p-Toluidin, daneben enthält es aber eine geringe Quantität einer Diazoaminoverbindung. Nach tagelangem Stehen beginnt es, Krystalle abzusetzen, die, auf dem Thonteller von anhaftendem Oel befreit und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Ligroïn gereinigt, schliesslich gelbe Nadeln vom Schmelzp. 119°—120° bilden.

Sie repräsentiren die zu erwartende Diazoaminoverbindung, deren Beschreibung weiter unten erfolgen wird. Die von dem Oel abfiltrirte Reactionsflüssigkeit scheidet bei eintägigem Stehen in nicht unbeträchtlicher Quantität eine braune Substanz ab. Dieselbe ist zunächst recht unrein und wird zweckmässig zur Entfernung von anhaftenden schmierigen Verunreinigungen mehrmals aus siedendem Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält dann violette, schön ausgebildete Nadeln, die zwar vollkommen einheitlich aussehen, es aber nicht sind, denn nach jeder erneuten Krystallisation ergeben sich andere Analysenresultate, auch steigt der Schmelzpunkt. Um das Produkt rein zu erhalten, ist es erforderlich, dasselbe mehrmals aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren. Der Schmelzpunkt, der beim Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 124° stehen zu bleiben pflegt, steigt dann auf 149°. Die Substanz ist weder eine Diazoamino- noch eine Aminoazoverbindung, sondern eine Oxydisazoverbindung, wie Eigenschaften und Analysenresultate erweisen. Seine Zusammensetzung stimmt auf die Formel $C_{21}H_{20}ON_4$.

Analysenergebnisse:

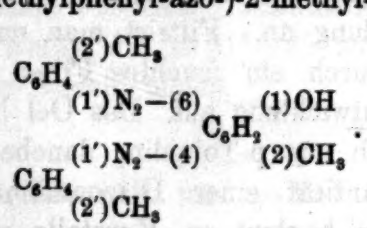
I. 0,2236 Grm. Subst. gaben 0,6006 Grm. CO_2 u. 0,1297 Grm. H_2O.
II. 0,2068 Grm. Subst. gaben 29,3 Cm.³ N bei 16° und 753 Mm. B.

Berechnet für $C_{21}H_{20}ON_4$:	C	H	N
	73,2	5,9	16,3 %
Gefunden:			
I.	73,3	6,5	—
II.	—	—	16,4 %.

Die Substanz ist identisch mit dem zuerst von Nölting und Werner[1]) aus o-Diazotoluol und o-Kresol dargestellten

o-Kresol-o-Disazotoluol,

4, 6-Di-(2′-methylphenyl-azo-)-2-methyl-1-oxybenzol,



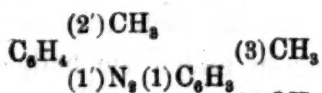
Dasselbe bildet violettbraune, weiche Nadeln, die unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und kalten Alkalien sind.

[1]) Ber. 23, 3260.

Selbst in heissen Alkalien sind sie wenig löslich, ein Umstand, der auf eine andre als die angegebene Constitution, vielleicht chinoïde, hinweisen dürfte. Der Stoff ist leicht löslich in alkoholischen Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in siedendem.

Aus der alkoholischen Mutterlauge dieses Produktes wird durch Wasser in geringer Menge ein schmutzig-gelber Niederschlag gefällt. Derselbe wird nach zweckmässiger Reinigung schliesslich aus siedendem Ligroïn in breiten gelben Nadeln erhalten, die bei 132° unzersetzt schmelzen. Das Produkt ist identisch mit dem zuerst von Nölting und Werner[1]) aus o-Diazotoluol und o-Kresol erhaltenen

o-Toluol-azo-o-kresol,
4-Oxy-3, 2′-dimethylazobenzol,



Stickstoffbestimmung:

0,1712 Grm. Substanz gaben 18,2 Cm.³ N bei 15° und 750 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,4	12,3 %.

Die unerwartete Bildung des o-Toluol-azo-o-kresols und des o-Kresol-o-disazotoluols ist folgendermassen zu erklären. Durch den Zusatz von Natriumbicarbonat verarmt die Lösung dergestalt an p-Toluidin, dass nur ein geringer Theil des o-Diazotoluols mit ihm kuppeln kann. In der Lösung befindet sich wesentlich das letztere. Im Laufe der Zeit zersetzt sich nun ein Theil desselben unter der beobachteten Stickstoffentwicklung. Das dabei gebildete o-Kresol bildet mit o-Diazotoluol bei der Vereinigung im Verhältnis gleicher Moleküle o-Toluol-azo-o-kresol. Da aber die Diazoverbindung immer im Ueberschuss vorhanden ist — denn das Kresol bildet sich ja erst aus ihr — so entsteht vorwiegend eine Disazoverbindung, nämlich o-Kresol-o-disazotoluol, indem ein zweites Molekül o-Diazotoluol mit dem primär gebildeten o-Toluol-azo-o-kresol zusammentritt.

---

[1]) Ber. 23, 3259.

Will man bei der Kuppelung von o-Diazotoluol mit p-Toluidin in wässriger Lösung wesentlich zur Diazoaminoverbindung gelangen, so ist die Anwendung von Natriumacetat statt Natriumbicarbonat vorzuziehen. Die bei der Umsetzung entstehende Essigsäure hält dann nämlich den grössten Theil, praktisch bald alles Amin in Lösung und ermöglicht so den Gang der Reaction in dem gewünschten Sinne, d. h. selbst bei der geringen Reactionsgeschwindigkeit der Kuppelung des o-Diazotoluols mit p-Toluidin ist reichlich Gelegenheit zur Bildung von Diazoaminoverbindung gegeben. Thatsächlich wird dieselbe dann auch reichlicher erhalten als beim Arbeiten mit Natriumbicarbonat. Die Ausbeute ist aber auch dann noch gering. Als Rohprodukt wird ein dickes, braungelbes Oel erhalten, aus dem sich erst nach langem Stehen Krystalle abzusetzen beginnen, die, auf dem Thonteller von anhaftender Schmiere befreit, sofort ziemlich rein sind. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bilden sie hellgelbe Nadeln, die bei 119°—120° unzersetzt schmelzen. Sie sind identisch mit der beim Arbeiten mit Natriumbicarbonat in geringer Menge erhaltenen Diazoaminoverbindung

$$CH_3(2)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(4')CH_3,$$

2,4'-Dimethyldiazoaminobenzol,

o,p-Diazoaminotoluol.

Analysenergebnisse:

I. 0,2048 Grm. Subst. gaben 0,5613 Grm. CO_2 u. 0,1283 Grm. H_2O.

II. 0,2225 Grm. Substanz gaben 36,1 Cm.³ N bei 18° und 755 Mm. B.

III. 0,1983 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 22,8 Cm.³ N bei 20° und 752 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7	12,5 %
Gefunden:				
I.	74,6	6,8	—	—
II.	—	—	18,7	—
III.	—	—	—	12,8 %.

Aus der von dem öligen Rohprodukt abfiltrirten Reactionsflüssigkeit scheidet sich bei längerem Stehen eine kleine Quantität einer braunen Substanz ab. Dieselbe lässt sich durch Krystallisation aus starkem Weingeist reinigen und bildet dann gelbrothe Blättchen vom Schmelzp. 163°. Ihre Zusammensetzung stimmt auf die Formel $C_{14}H_{14}ON_2$.

Stickstoffbestimmung:

0,1812 Grm. Substanz gaben 19,9 Cm.³ N bei 15° und 750 Mm. B.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N	12,4	12,8 %.

Zweifellos ist das Produkt ein Toluol-azo-kresol; es ist identisch mit dem zuerst von Nölting und Werner[1]) aus p-Diazotoluol und o-Kresol dargestellten

p-Toluol-azo-o-kresol,

$$C_6H_4\overset{(4')CH_3}{\underset{(1')N_2(1)C_6H_3}{}}\overset{(3)CH_3}{\underset{(4)OH}{}},$$

4-Oxy-3, 4'-dimethylazobenzol.

Die Bildung dieser Verbindung ist insofern besonders interessant, als sie sich nur durch Annahme einer Wanderung der Diazogruppe erklären lässt. Die Bildung des erforderlichen o-Kresols aus dem o-Diazotoluol ist zwar leicht verständlich, aber für die Bildung des p-Diazotoluols ist nothwendig die Annahme zu machen, dass die Diazogruppe vom o-Tolyl- zum p-Tolylrest gewandert ist, da ja die berechnete Menge Nitrit zur Anwendung gelangte. Die Wanderung hat im vorliegenden Falle von der schwächeren zur stärkeren Base stattgefunden. Aehnliche Beobachtungen finden sich in der Litteratur bereits mehrfach verzeichnet. Schraube und Fritsch[2]) stellten fest, dass in neutraler und saurer Lösung eine Wanderung der Diazogruppe vom negativen zum positiven Rest, in alkalischer Lösung umgekehrt stattfindet. —

Das Kuppelungsprodukt von o-Diazotoluol und p-Toluidin wird gleichfalls in öligem Zustand erhalten, wenn festes o-Diazotoluolnitrat in eine gekühlte Pyridinlösung von p-Toluidin eingetragen und dann nach längerem Stehen mit Eiswasser gefällt wird.

Die Aminoazoverbindung o-Toluol-azo-p-toluidin tritt bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und p-Toluidin niemals auf; auch auf anderem Wege ist sie bisher noch nicht dargestellt worden.

---

[1]) Ber. 28, 3261. [2]) Das. 29, 287.

B) p-Diazotoluol und o-Toluidin.

Auch bei der Kuppelung von p-Diazotoluol mit o-Toluidin ist die Wahl des zur Abstumpfung der Mineralsäure verwandten Mittels bestimmend für den Verlauf der Reaction.

Diazotirt man p-Toluidin in wässrig-salzsaurer Lösung und versetzt nach Zugabe einer Lösung der berechneten Menge salzsauren o-Toluidins mit überschüssigem Natriumacetat oder fügt man das Natriumacetat vorher zu beiden Lösungen, so tritt in jedem Falle alsbald eine gelbe Emulsion auf, aus der sich nach einigen Stunden ein sehr zähflüssiges Oel abgeschieden hat, das man dann am besten durch ein feuchtes Filter abfiltrirt. Nach längerem Stehen beginnt dasselbe theilweise zu erstarren. Beim Aufstreichen auf den Thonteller erhält man gelbe Nadeln, die am zweckmässigsten durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereinigt werden. Hierbei scheidet sich das Produkt in zwei Stoffe, von denen der eine in Ligroïn weit schwerer löslich ist als der andere und aus viel heissem Ligroïn in orangegelben kleinen Nadeln oder derberen Kryställchen erhältlich ist, die bei 128° unzersetzt schmelzen. Dieselben repräsentiren die Aminoazoverbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')CH_3\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

3, 4'-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
p-Toluol-azo-o-toluidin.

Analysenergebnisse:

I. 0,1993 Grm. Subst. gaben 0,5461 Grm. CO_2 u. 0,1196 Grm. H_2O.
II. 0,1580 Grm. Subst. gaben 25,6 Cm.³ N bei 18° und 755 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7 %
Gefunden:			
I.	74,7	6,7	—
II.	—	—	18,7 %.

Diese Verbindung ist bereits früher von Nietzki[1]) aus p-Diazoaminotoluol und salzsaurem o-Toluidin erhalten worden.

[1]) Ber. 10, 665.

Darnach ist sie von Michaëlis und Erdmann[1]) beschrieben worden.

Der in Ligroïn leichter lösliche Theil des Rohproduktes ist in weit reichlicherer Quantität vorhanden, seine Reindarstellung bietet aber wegen der grösseren Löslichkeit grössere Schwierigkeiten. Er krystallisirt schliesslich aus siedendem Ligroïn in Form strohgelber Nadeln vom Schmelzp. 119°—120°. Der Stoff ist eine Diazoaminoverbindung und vollkommen identisch mit dem aus o-Diazotoluol und p-Toluidin erhaltenen Produkte.

Das o-Toluidin zeigt hier ganz ebenso wie bei der Kuppelung mit Diazobenzol die ausgesprochene Tendenz, neben der Diazoaminoverbindung in nicht unerheblichem, wenn auch untergeordnetem Masse das isomere Aminoazoprodukt zu bilden. Diese Eigenheit kommt ihm vermöge des Umstandes zu, dass die p-Stellung zur Aminogruppe unbesetzt ist. Das o-Toluidin steht in dieser Beziehung in der Mitte zwischen dem p-Toluidin, das bei der Kuppelung in wässrig-essigsaurer oder neutraler Lösung lediglich Diazoaminoverbindung bildet, und dem m-Toluidin, dessen unter gleichen Bedingungen gewonnenen Kuppelungsprodukte einen höheren, gewöhnlich vorherrschenden Gehalt an Aminoazoprodukt zeigen.

Nach dem Abfiltriren des bei der Kuppelung von p-Diazotoluol und o-Toluidin erhaltenen öligen Reactionsproduktes scheidet sich aus dem Filtrat bei längerem Stehen noch eine geringe Quantität eines anfangs etwas schmierigen Produktes aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn und dann mehrmals aus starkem Weingeist bildet es hellrothe Blättchen, die bei 163° unzersetzt schmelzen. Der Stoff ist löslich in Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren und charakterisirt sich so als Oxyazoverbindung. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren ist derselbe analysenrein. Nach den Analysenergebnissen liegt ein Oxyazotoluol vor.

I. 0,1923 Grm. Subst. gaben 0,5239 Grm. CO_2 u. 0,1253 Grm. H_2O.
II. 0,2241 Grm. Subst. gaben 24,6 Cm.³ N bei 19° und 746 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{14}ON_2$:	74,3	6,2	12,4 %

[1]) Ber. 28, 2196.

Gefunden:			
I.	74,3	7,3	—
II.	—	—	12,5 %.

Nach allem ist das erhaltene Produkt identisch mit dem

4-Oxy-3,4'-Dimethylazobenzol,

p-Toluol-azo-o-kresol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')CH_3\\(1')N_2(1')C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)OH\end{matrix}.$$

Auch bei der Einwirkung von o-Diazotoluol auf p-Toluidin wurde bei Verwendung von Natriumacetat diese Verbindung als Nebenprodukt aufgefunden. Da sie sich im vorliegenden Falle bei Verwendung der berechneten Menge Natriumnitrit gebildet hat, ja sogar entsteht, wenn dasselbe in etwas geringerer Quantität angewendet wird, kann ihre Entstehung nur durch eine Wanderung der Diazogruppe vom p-Tolyl- zum o-Tolylrest erklärt werden, also vom positiven zum negativeren oder weniger positiven Rest, eine Art der Wanderung, wie sie von Schraube und Fritsch[1]) nur in alkalischer Lösung beobachtet worden ist. Allerdings arbeiteten die genannten Forscher mit Verbindungen, die in ihrer Basicität weit grössere Verschiedenheiten aufweisen als o- und p-Toluidin. Andrerseits beobachteten gelegentlich schon Hantzsch und M. Perkin[2]), dass die Diazogruppe in saurer Lösung vom Phenyl- zum p-Bromphenylrest wandert, also vom positiveren zum negativeren Radical, aber nicht umgekehrt. In diesem Lichte verliert der obige Befund viel von seiner Eigenthümlichkeit. Die gleiche Wanderung der Diazogruppe wird übrigens auch beobachtet in einer Lösung, in der $NaHCO_3$ zur Abstumpfung der Mineralsäure Verwendung gefunden hat, wie nachstehend gezeigt werden wird.

Auch beim Arbeiten mit festem p-Diazotoluol und o-Toluidin in Pyridinlösung wird das Kuppelungsprodukt als dickflüssiges Oel erhalten.

Verwendet man bei der Kuppelung von p-Diazotoluol und o-Toluidin Natriumbicarbonat statt Natriumacetat zur Ab-

---

[1]) Ber. 29, 287. [2]) Das. 30, 1412.

stumpfung der Mineralsäure, so erhält man andere Reactionsprodukte. Die Verhältnisse liegen dann ähnlich wie bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und p-Toluidin, sind nur insofern etwas modificirt, als einerseits die Kuppelung von p-Diazotoluol und o-Toluidin schneller zu verlaufen scheint als die von o-Diazotoluol und p-Toluidin, wenn auch immerhin noch langsam, andrerseits aber das o-Toluidin in Wasser löslicher ist als das p-Toluidin. Es ist aus diesen Gründen von vornherein zu erwarten, dass die Bildung der Nebenprodukte geringer sein wird als bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und p-Toluidin. Dies ist auch in der That der Fall.

Vereinigt man die auf üblichem Wege dargestellte Lösung von p-Diazotoluolchlorid mit einer solchen von salzsaurem o-Toluidin, so geht auf Zusatz von Natriumcarbonat die klare Flüssigkeit in eine gelbe Emulsion über, aus der sich bald in reichlicher Quantität ein dickflüssiges, braungelbes Oel abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte wurde dasselbe durch ein feuchtes Filter abfiltrirt, wobei sich schon beginnende Zersetzung von Diazoverbindungen durch reichliche Stickstoffentwicklung anzeigt. Das Oel enthält nachweislich viel o-Toluidin; nach mehrtägigem Stehen beginnt es, einzelne Krystalle abzuscheiden, die sich im Laufe der Zeit noch etwas vermehren. Aus Ligroïn krystallisiren dieselben in orangegelben Nadeln, die bei 127°—128° unzersetzt schmelzen. Beim Kochen mit Salzsäure entwickeln sie keinen Stickstoff und sind auch sonst identisch mit der bereits oben erwähnten Aminoazoverbindung,

p-Toluol-azo-o-toluidin,

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')CH_3\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix}.$$

In der Mutterlauge dieses Stoffes findet sich manchmal noch in sehr geringer Menge die isomere Diazoaminoverbindung

o,p-Diazoaminotoluol,

$$CH_3(4)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(2')CH_3.$$

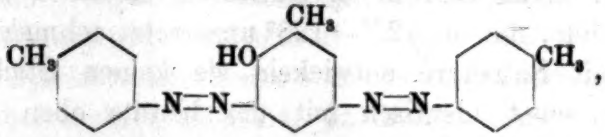
Dass sich hierbei fast ausschliesslich die Aminoazoverbindung bildet, darf nicht Wunder nehmen. Wenn auch wahrscheinlich in dem ursprünglich ausgeschiedenen Oel vorwiegend die

Diazoaminoverbindung vorhanden gewesen sein wird, so ist durch das überschüssig anwesende o-Toluidin bei dem langen Stehen die Umwandlung in die Aminoazoverbindung vollzogen worden. Dass dagegen in dem oben besprochenen Fall der Kuppelung von o-Diazotoluol und p-Toluidin trotz des in dem Oel anwesenden überschüssigen Amins lediglich die Diazoaminoverbindung erhalten wird, hat seinen Grund in der geringen Neigung des p-Toluidins, Aminoazoverbindungen zu bilden, infolge der substituirten p-Stellung zur Aminogruppe.

Aus dem Filtrat von dem öligen Kuppelungsprodukt des p-Diazotoluols mit o-Toluidin scheidet sich nach längerem Stehen ein rothbraun gefärbtes Produkt ab, das sich im Verlauf einiger Tage noch vermehrt, im Ganzen aber doch nicht die Menge der bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und p-Toluidin unter gleichen Verhältnissen erhaltenen Nachfällung erreicht. Durch umschichtige Krystallisation aus starkem Alkohol und aus Ligroïn lässt sich hieraus ein bei 164° schmelzendes Kresoldisazotoluol $(CH_3.C_6H_4.N_2)_2.C_6H_2(CH_3).OH$, isoliren, das mit dem zuerst von Nölting und Werner[1]) aus p-Diazotoluol und o-Kresol erhaltenen

o-Kresol-disazo-p-toluol,

2-Oxy-3,5-di-(4-methylphenylazo-)-1-methylbenzol,



(Schmelzp. 164,5°) identisch sein dürfte.

Für die Erklärung der Bildung dieses Produktes macht sich ebenfalls die Annahme primärer Wanderung der Diazogruppe vom p-Tolyl- zum o-Tolylrest (s. o.) nothwendig, denn nur auf diese Weise ist die Bildung des zur Entstehung der Disazoverbindung erforderlichen o-Kresols (unter intermediärer Bildung von o-Diazotoluol) verständlich.

In den Mutterlaugen dieses Stoffes findet sich noch eine Oxyazoverbindung, die aus Alkohol in Form rother Nadeln vom Schmelzp. 110°—112° krystallisirt. Dieselbe repräsentirt das schon länger bekannte

[1]) Ber. 23, 3261.

p-Toluol-azo-p-kresol,
2-Oxy-5, 4′-Dimethylazobenzol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')\,CH_3\\(1')\,N_2\,(1)\,C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(5)\,CH_3\\(2)\,OH\end{matrix}.$$

Die Entstehung dieses Produktes ist leicht verständlich. Durch den Zusatz von Natriumbicarbonat verarmt ein Theil der Lösung dermassen an o-Toluidin, dass ein Theil des p-Diazotoluols kein Amin zur Kuppelung vorfindet. Es ist deshalb — insoweit keine Wanderung der Diazogruppe statthat — auf das durch Selbstzersetzung entstandene p-Kresol angewiesen. Dass sich trotz des beständig vorhandenen Ueberschusses an Diazoverbindung — das Kresol bildet sich erst aus ihr — keine Disazoverbindung bildet, hat seinen Grund in der Eigenthümlichkeit des p-Kresols, an dem ein zweimaliger Eintritt eines Diazorestes nicht möglich ist, wie Nölting und Kohn[1]) gefunden haben.

Zur näheren Charakterisirung der aus o-Diazotoluol und p-Toluidin oder p-Diazotoluol und o-Toluidin unter gewissen Bedingungen erhältlichen Diazoaminoverbindung habe ich noch ihr Phenylisocyanatadditionsprodukt dargestellt, sowie dessen Spaltung studirt.

Versetzt man eine ätherische Lösung des o, p-Diazoaminotoluols — gleichgiltig auf welchem Wege bereitet — mit etwas weniger als der berechneten Menge Phenylisocyanat, so scheiden sich nach einiger Zeit kugelförmige Aggregate weisser Nadeln ab, die sich beim Stehen reichlich vermehren und schliesslich die ganze Flüssigkeit zu einem dicken Brei gestehen lassen. Nach dem Waschen mit Aether erhält man das Additionsprodukt in rein weissen Nadeln, die bei 117°—118° unter Verpuffung und Braunfärbung schmelzen. Es ist gegen siedendes Benzol beständig, wird aber durch Alkohol, besonders in der Wärme leicht gespalten, ebenso durch Säuren.

Stickstoffbestimmung:

0,1434 Grm. Substanz gaben 20,2 Cm.³ N bei 16° und 755 Mm. B.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}ON_4$:	Gefunden:
N	16,3	16,4 %.

[1]) Ber. 17, 351.

Kocht man die verdünnt alkoholische Lösung dieses Diazoharnstoffes bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung, so scheiden sich beim Erkalten schwach bräunliche Nädelchen aus, die bei 211°—212° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man weisse Nadeln vom Schmelzp. 212°—213°. Eine Stickstoffbestimmung dieses Produktes gab folgendes Resultat:

0,1876 Grm. Subst. gaben 21,0 Cm.³ N bei 22,5° und 752 Mm. B.

Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N 12,4	12,6 %.

Das Resultat ist dasselbe, wenn in die Suspension des Diazoharnstoffes in 10procent. Schwefelsäure Wasserdampf eingeblasen wird. Neben o-Kresol geht etwas Carbanil über, das sich bald in Carbanilid verwandelt; im Rückstand bleiben bräunliche Flocken feiner Nadeln, die direct bei 209°—210° schmelzen. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden sie weiss, der Schmelzpunkt steigt auf 212°, wo er dann constant bleibt.

In der Litteratur ist der Schmelzpunkt des Phenyl-p-tolylharnstoffs, $C_6H_5.NH.CO.NH(1)C_6H_4(4)CH_3$, zu 212° bis 213°[1]) angegeben. Ueber den Phenyl-o-tolylharnstoff, $C_6H_5.NH.CO.NH(1)C_6H_4(2)CH_3$, ist mir nur eine einzige Litteraturangabe[2]) bekannt, worin der Schmelzpunkt dieses Stoffes ebenfalls zu 212° angegeben ist. Die angebliche Uebereinstimmung der Schmelzpunkte dieser beiden Isomeren würde so auffallend sein, dass ich der Vermuthung nicht habe entrathen können, es liege ein Versehen bei der Drucklegung einer der Publicationen vor. Aus diesem Grunde habe ich beide Harnstoffe aus Phenylisocyanat und den Toluidinen in ätherischer Lösung hergestellt. Die erhaltenen Rohprodukte wurden mehrmals (bis zur Constanz des Schmelzpunktes) aus absolutem Alkohol oder aus Benzol umkrystallisirt. Das Ergebnis war folgendes:

Phenyl-p-tolylharnstoff: 213°;
Phenyl-o-tolylharnstoff: 196°.

Demnach dürfte betreffs des angegebenen Schmelzpunktes des Phenyl-o-tolylharnstoffs ein Irrthum in der Litteratur vorliegen.

---

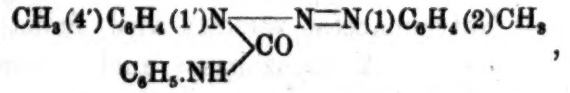
[1]) Chem. Soc. 67, 562. [2]) Ber. 19, 2410.

Hieraus ergiebt sich aber nun weiter, dass das Spaltungsprodukt des aus o, p-Diazoaminotoluol durch Phenylisocyanataddition erhaltenen Diazoharnstoffes nichts anderes sein kann als

Phenyl-p-tolylharnstoff,

$C_6H_5.NH.CO.NH(1)C_6H_4(4)CH_3$.

Dem Diazoharnstoff kommt demnach folgende Constitution zu:



o-Toluol-azo-p-tolyl-phenylharnstoff.

Nach Goldschmidt's Auffassung müsste man daher dem o, p-Diazoaminotoluol folgende Formulirung zutheil werden lassen:

$CH_3(2)C_6H_4(1)N{=}N{-}NH(1')C_6H_4(4')CH_3$,

wenn man nicht symmetrische Formulirung vorzuziehen geneigt sein sollte.

Der mitgetheilte Befund steht in gewissem Widerspruch zu den Ergebnissen der Forschungen von Goldschmidt und Molinari,[1]) Goldschmidt und Bardach,[2]) Meldola und Streitfield[3]), Heumann und Oeconomides[4]), Nölting und Binder.[5]) Diese Forscher fanden sämmtlich, dass sich das Phenylisocyanat immer an das mit dem negativeren Rest verknüpfte Stickstoffatom anlagert, so dass bei der Spaltung das Phenol des positiveren Amins entsteht. Anders hier. Das positivere Amin (p-Toluidin) bleibt im Harnstoff, o-Kresol bildet sich. Allerdings muss betont werden, dass die von den genannten Forschern aufgefundenen Regelmässigkeiten bei Diazoaminoverbindungen constatirt worden sind, deren Reste an der Diazoaminogruppe weit verschiedener waren. Es ist darum sehr wohl denkbar, dass diese Regeln ihre Giltigkeit verlieren können, wenn die beiden Amine einander sehr ähnlich sind wie eben 2 Toluidine. Im Einklang hiermit steht die oben constatirte Wanderung der Diazogruppe vom p-Toluidin zum o-Toluidin in schwach saurer Lösung.

---

[1]) Ber. 21, 2537.
[2]) Das. 25, 1847.
[3]) Ber. 19, 3239.
[4]) Das. 20, 904.
[5]) Ber. 20, 3004.

VII. m-Toluidin und m-Toluidin.

Bei der Kuppelung von m-Diazotoluol mit m-Toluidin erhält man beim üblichen Verfahren in wässriger Lösung auf Zusatz von Natriumacetat, Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat oder Natriumhydrat schliesslich einen gelbrothen Niederschlag, den man am besten aus Ligroïn umkrystallisirt. Wenn in wenig verdünnter Lösung unter starker Abkühlung gearbeitet und zuletzt mit Natriumacetat versetzt wird, findet sich neben der sonst erhaltenen Aminoazobase auch, bisweilen vorherrschend deren Chlorhydrat, aus dem sich erstere aber leicht gewinnen lässt.

Bei der Krystallisation des Kuppelungsproduktes aus Ligroïn erhält man gelbbraune Nadeln vom Schmelzp. 80°. Dieselben sind identisch mit der zuerst von Nietzki[1]) durch Behandeln von m-Toluidin mit salpetriger Säure erhaltenen Aminoazobase

$$C_6H_4\begin{matrix}(3')CH_3\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

2,3'-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
m-Toluol-azo-m-toluidin.

Im „Beilstein" ist bei der Nomenklatur dieser Verbindung ein Versehen vorgekommen. Dieselbe ist dort (Bd. IV, S. 1377 — 3. Aufl., 1899) irrthümlicherweise als

m-Toluol-azo-3'-o-toluidin,
m-Toluolazo-4'-amino-3'-toluol,

$C_{14}H_{15}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)CH_3 (N:CH_3:NH_2 = 1:3:4)$

aufgeführt.

Die geringe Ausbeute an reinem Aminoazoprodukt legt den Gedanken nahe, dass in der Mutterlauge reichliche Quantitäten der voraussichtlich viel leichter löslichen Diazoaminoverbindung enthalten seien. Engt man aber die Lösung ein oder lässt sie freiwillig eindunsten, so erhält man regelmässig Schmieren, aus denen neben der Aminoazoverbindung keine anderen krystallisirten Produkte erhalten werden können. Hat

[1]) Ber. 10, 1155.

man unter Verwendung von Natriumbicarbonat gearbeitet, so erstarrt der Rückstand der Mutterlauge schliesslich zu einem schmierigen, wenig über Handwärme schmelzenden Produkt, das beim Kochen mit Salzsäure reichlich Stickstoff entwickelt. Dasselbe enthält also reichlich Diazoaminoverbindung; diese lässt sich aber daraus nicht rein gewinnen.

Um ein Urtheil darüber zu gewinnen, in welchem Masse sich hierbei die Diazoaminoverbindung überhaupt bildet, wurde ein unter den erforderlichen Cautelen hergestelltes Rohprodukt auf seinen Gehalt an Diazostickstoff untersucht. Sowohl die Diazolösung als auch die des Amins waren vor der Kuppelung mit überschüssigem Bicarbonat versetzt worden. Das anfangs halbflüssige Rohprodukt war nach 12 Stunden ziemlich fest geworden und wurde dann abfiltrirt. Zwecks Erzielung einer guten Durchschnittsprobe wurde es nach weiteren 24 Stunden, nach welcher Zeit es an Consistenz erheblich zugenommen hatte, sorgfältigst verrieben und schliesslich nach dem Trocknen im Exsiccator analysirt.

0,2865 Grm. Substanz gaben beim Kochen mit Salzsäure 15,6 Cm.³ N bei 12° und 744 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_{14}H_{15}N_3$:	12,5 %	—
Gefunden:	6,2 „	50 %.

Bei der Kuppelung hat sich also in diesem Falle zwar zur Hälfte Diazoaminoverbindung gebildet, allein ihre Reindarstellung ist wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit und ihres niedrigen Schmelzpunktes nicht möglich. Auch wenn man die auf üblichem Wege bereitete Diazolösung des m-Toluidins mit m-Toluidin in Pyridin kuppelt, kann krystallisirt nur die Aminoazoverbindung isolirt werden.

Man gelangt jedoch zur Diazoaminoverbindung, wenn man ein festes Salz des m-Diazotoluols in die Pyridinlösung des m-Toluidins einträgt. Ich habe hierzu das m-Diazotoluolnitrat verwendet. Dasselbe ist bisher noch nicht beschrieben worden, nur das Sulfat ist bekannt.[1]) Das Nitrat wird leicht in einer der üblichen Gewinnung des Diazobenzolnitrates analogen Weise erhalten. Es bildet weisse Nadeln, die in trocknem Zustande

[1]) Remsen, Orndorff, Am. Chem. J. 9, 395.

an Explosionsfähigkeit dem Diazobenzolnitrat nicht nachstehen. Es entspricht folgender Formel:

$$CH_3(3)C_6H_4(1)N_2.NO_3.$$

Von einer Analyse des Salzes habe ich seiner explosiven Eigenschaften wegen abgesehen.

Trägt man das m-Diazotoluolnitrat in die gekühlte Pyridinlösung der berechneten Menge m-Toluidins ein und fällt nach einigem Stehen mit Eiswasser, so erhält man nichts als ein dickflüssiges Oel, das nach Entfernung der darüber stehenden Lösung allmählich zu erstarren beginnt. Nach der Befreiung von anhaftenden Schmieren durch Aufstreichen auf den Thonteller wird das Produkt einige Male aus möglichst wenig niedrig siedendem Petroläther umkrystallisirt. In schlechter Ausbeute erhält man schliesslich feine, zu kugel- oder warzenförmigen Gebilden aggregirte Nadeln von gelber Farbe, die bei 50°—52° unzersetzt schmelzen, aber sehr leicht überschmolzen bleiben, in den organischen Solventien meist recht leicht löslich und durch geringe Beständigkeit ausgezeichnet sind. Nach der Analyse liegt die Diazoaminoverbindung, das

m-Diazoaminotoluol,

3, 3′-Dimethyldiazoaminobenzol,

$$CH_3(3)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(3')CH_3,$$

vor, das bisher noch nicht beschrieben worden ist.

Analysenergebnisse:

I. 0,2013 Grm. Subst. gaben 33,0 Cm.³ N bei 15,5° u. 742 Mm. B.

II. 0,1839 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 19,3 Cm.³ N bei 15,5° und 742 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7	12,5 %
Gefunden:				
I.	—	—	18,8	—
II.	—	—	—	12,0 %.

Die isomere Aminoazoverbindung scheint bei diesem Darstellungsverfahren nicht aufzutreten.

VIII. m-Toluidin und o-Toluidin.

A) m-Diazotoluol und o-Toluidin.

Giebt man o-Toluidinchlorhydrat in berechneter Menge zu einer Lösung, in der m-Toluidin in der üblichen Weise diazotirt

worden ist, so bildet sich auf Zusatz von überschüssigem Natriumacetat eine gelbe Emulsion, aus der sich eine schmierige Masse abscheidet, die bald fest und sandig wird. Das Resultat ist das nämliche bei Verwendung anderer Abstumpfungsmittel für die Mineralsäure. Das Rohprodukt wird zu seiner Reinigung am besten mit ziemlich viel heissem Ligroïn in Lösung gebracht. Beim Erkalten scheidet sich dann in geringer Quantität ein in gelbbraunen Blättchen oder braunen Nädelchen krystallisirender Stoff aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 124° unzersetzt schmilzt. Aus der Mutterlauge erhält man neben einer geringen weiteren Quantität dieses Produktes beim Eindunsten in reichlicher Menge rothgelbe bis rothe, schöne, derbe, rectanguläre Krystalle, welche weit leichter löslich sind und deren Reindarstellung darum auch grösseren Schwierigkeiten begegnet. Man krystallisirt dieselben am besten häufig aus wenig Ligroïn um und erhält dann schliesslich derbe, rein gelbe Krystalle, die bei 74° unzersetzt schmelzen. Rein sind sie recht beständig, unrein verschmieren sie am Licht sehr bald.

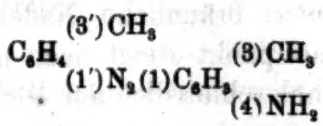
Das Produkt vom Schmelzp. 124° charakterisirt sich als Aminoazoverbindung, es entwickelt beim Kochen mit Salzsäure keinen Stickstoff. Seine Zusammensetzung stimmt auf die Formel $C_{14}H_{15}N_3$.

Analysenergebnisse:

I. 0,1982 Grm. Subst. gaben 0,5404 Grm. CO_2 u. 0,1212 Grm. H_2O.
II. 0,1916 Grm. Subst. gaben 31,3 Cm.³ N bei 18,5° u. 755 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7 %
Gefunden:			
I.	74,4	6,8	—
II.	—	—	18,8 %.

Der Verbindung dürfte folgende Constitution zukommen:



m-Toluol-azo-o-toluidin,
3, 3′-Dimethyl-4-aminoazobenzol.

Dieselbe ist bisher noch nicht beschrieben worden.

Das Hauptprodukt vom Schmelzp. 74° ist gleichfalls bisher noch nicht bekannt. Es ist eine Diazoaminoverbindung folgender Constitution:

$$CH_3(3)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(2')CH_3,$$

3, 2'-Dimethyldiazoaminobenzol,

m, o-Diazoaminotoluol.

Analysenergebnisse:

I. 0,2415 Grm. Subst. gaben 0,6596 Grm. CO_2 u. 0,1424 Grm. H_2O.
II. 0,2178 Grm. Subst. gaben 35,5 Cm.³ N bei 18° und 755 Mm. B.
III. 0,2041 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 22,5 Cm.³ N bei 20° und 752 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7	12,5 %
Gefunden:				
I.	74,5	6,6	—	—
II.	—	—	18,8	—
III.	—	—	—	12,6 %.

Zur näheren Charakterisirung dieser Diazoaminoverbindung wurde ihr Phenylisocyanatadditionsprodukt dargestellt sowie dessen Spaltung studiert. Aus der ätherischen Lösung der Componenten scheidet sich dasselbe sehr bald in Form feiner weisser Kryställchen ab, die nach dem Waschen mit Aether analysenrein sind. Sie schmelzen unter Braunfärbung und Verpuffung bei 114°—116°, einmal beobachtete ich auch den Schmelzp. 118°—119°. Gegen siedendes Benzol sind sie ziemlich beständig, Alkohol, besonders verdünnter, oder Säuren spalten den Stoff beim Erhitzen.

Stickstoffbestimmung:

0,1624 Grm. Substanz gaben 23,4 Cm.³ N bei 22° und 758 Mm. B.

	Berechnet für $C_{21}H_{20}ON_4$:	Gefunden:
N	16,3	16,3 %.

Kocht man die alkoholische Lösung dieses Diazoharnstoffes genügend lange und lässt dann nach Zusatz von Wasser erkalten, so erhält man bräunliche Nadeln, die bei 164° schmelzen. Der Schmelzpunkt steigt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schliesslich auf 168°. Demnach liegt lediglich

Phenyl-m-tolylharnstoff,

$$C_6H_5.NH.CO.NH(1)C_6H_4(3)CH_3,$$

vor.

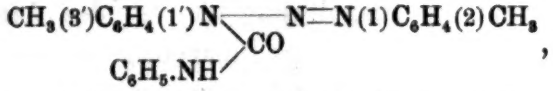
Stickstoffbestimmung:

0,2020 Grm. Subst. gaben 23,0 Cm.³ N bei 22,5° und 752 Mm. B.

Berechnet für $C_{14}H_{14}ON_2$:	Gefunden:
N 12,4	12,8 %.

Bei der Zersetzung des Diazoharnstoffes in verdünnter Schwefelsäure ist der Einblick insofern etwas getrübt, als nicht unbeträchtliche Abspaltung von Carbanil eintritt, dem Phenyl-m-tolylharnstoff ist infolgedessen stets etwas Carbanilid beigemengt, auch wenn Wasserdampf durch die Flüssigkeit getrieben wird.

Nach seinen Zersetzungsprodukten ist dem Diazoharnstoff folgende Constitution zuzuschreiben:



o-Toluolazo-m-tolyl-phenylharnstoff.

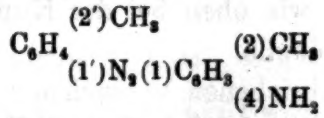
Nach Goldschmidt würde man daher dem o, m-Diazoaminotoluol folgende Formel erteilen müssen:

$$CH_3(2)C_6H_4(1)N{=}N{-}NH(1')C_6H_4(3')CH_3,$$

falls man nicht lieber symmetrischen Aufbau annehmen will.

B) o-Diazotoluol und m-Toluidin.

Diazotirt man o-Toluidin in der üblichen Weise in wässrig-salzsaurer Lösung und kuppelt die entstandene Diazoverbindung mit m-Toluidin, so entsteht nach dem Abstumpfen der Mineralsäure allmählich ein orangefarbener Niederschlag, welcher in heissem Ligroïn leicht löslich ist und daraus in Form gelber Nadeln krystallisirt, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 116°—117° unzersetzt schmelzen. Bei näherer Untersuchung erkennt man dieselben als Aminoazoverbindung, der man nach der Entstehung folgende Constitution zuschreiben muss:



2, 2′-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
o-Toluol-azo-m-toluidin.

Analysenergebnisse:

I. 0,2166 Grm. Subst. gaben 0,5914 Grm. CO_2 u. 0,1349 Grm. H_2O.
II. 0,1995 Grm. Subst. gaben 31,3 Cm.³ N bei 13,5° u. 759 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{14}H_{15}N_3$:	74,6	6,7	18,7 %
Gefunden:			
I.	74,5	7,0	—
II.	—	—	18,6 %.

In der Mutterlauge dieser Substanz findet sich noch ein andrer Stoff, der in schönen, rothgelben, derben Krystallen vom Schmelzp. 74° erhalten werden kann. Derselbe ist identisch mit dem oben beschriebenen o, m-Diazoaminotoluol,

$$CH_3(2)C_6H_4(1)N_3H(1')C_6H_4(3')CH_3.$$

Die Ausbeute an Diazoaminoverbindung wird bei der Kuppelung von o-Diazotoluol und m-Toluidin ein wenig erhöht, wenn man sowohl die Diazolösung als die des Amins vor der Vereinigung mit überschüssigem Bicarbonat versetzt, sie steigt nicht unbeträchtlich, wenn Sodalösung ebenso angewendet wird. Auch dadurch wird sie erhöht, dass die Diazolösung an sich oder vorher mit $NaHCO_3$ oder Na_2CO_3 versetzt, zur Lösung des m-Toluidins in Pyridin gegeben wird. Trägt man aber festes o-Diazotoluolnitrat in die gekühlte Pyridinlösung von m-Toluidin ein und fällt nach einigem Stehen in der Kälte mit Eiswasser, so entsteht zunächst eine etwas schmierige Masse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn wird zunächst die Diazoaminoverbindung vom Schmelzp. 74° erhalten Die Mutterlauge liefert neben weiteren Quantitäten derselben in einiger Menge das isomere o-Toluol-azo-m-toluidin,

$$C_6H_4\begin{matrix}(2')CH_3\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

vom Schmelzp. 116°—117°.

Orientirende Versuche über den Einfluss von Wasser und anderen Zusätzen zur Diazoverbindung gaben mutatis mutandis die gleichen Resultate wie oben bei der Kuppelung von Diazobenzolnitrat mit m-Toluidin.

Bei den eben beschriebenen Versuchen zeigt sich besonders deutlich, dass der Einfluss des Pyridins zu Gunsten der Bildung der Diazoaminoverbindung nicht auf eine Wanderung der Diazogruppe infolge einer Einwirkung dieses Lösungsmittels gesucht werden darf, denn im vorliegenden Fall müsste sich dann eine andere, isomere Aminoazoverbindung gebildet haben.

IX. o-Toluidin und o-Toluidin.

Sowohl das

o-Diazoaminotoluol,

$$CH_3(2)C_6H_4(1)N_2H(1')C_6H_4(2')CH_3,$$

als das isomere

Aminoazotoluol,

$$CH_3(2')C_6H_4(1')N_2(1)C_6H_3\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

2′, 3-Dimethyl-4-aminoazobenzol,
o-Toluol-azo-o-toluidin,

ist bereits bekannt. Das erstere ist nach B. Fischer und Wimmer[1]) auf dem üblichem zuerst von B. Fischer[2]) angegebenen Wege nur beim Arbeiten unter starker Abkühlung in festem Zustande zu erhalten. Bei Wiederholung der Versuche habe ich mich mit der Constatirung der Thatsache begnügt, dass die isomere Aminoazoverbindung hierbei nicht aufzutreten pflegt.

Die entsprechende Aminoazoverbindung bildet nach Nietzki[3]) bei der Einwirkung gasförmiger salpetriger Säure auf o-Toluidin das einzige Reactionsprodukt. Nölting und Witt[4]) haben dem gegenüber betont, dass beim Arbeiten mit allerreinstem o-Toluidin auch unter diesen Bedingungen die Diazoamino-, sonst die Aminoazoverbindung erhalten werde.

Durch die Nietzki'sche Angabe veranlasst, mag die in V. v. Richter's „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" (9. Aufl. Bd. II, S. 113) zu treffende, irrthümliche Angabe entstanden sein, dass das o-Diazoaminotoluol nicht beständig sei, sondern sich sofort zum Aminoazoprodukt isomerisire. Die gleiche Angabe ist bezüglich des m-Diazoaminotoluols gemacht, welches aber auch darstellbar ist, wie ich oben gezeigt habe.

X. p-Toluidin und die Nitrodiazobenzole.

1. p-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin.

Die Einwirkung von p-Nitrodiazobenzol auf p-Toluidin ist bereits von Bamberger[5]) studirt worden. Er erhielt 2 Produkte, von denen das eine rothe, das andre gelbe Krystalle

[1]) Ber. **20**, 1581. [2]) Das. **17**, 641.
[3]) Ber. **10**, 662. [4]) Das. **17**, 78. [5]) Das. **28**, 839.

bildet, beide schmelzen je nach der Art des Erhitzens unter Zersetzung zwischen 158,5° und 161,5°. Ihre Identität bewies er durch wechselseitige Ueberführung in einander.

Diese eigenthümlichen Verhältnisse habe ich erneut studirt. Ich bin zur Darstellung des Produktes derart verfahren, dass ich das p-Nitranilin in der üblichen Weise in wässrig-salzsaurer Lösung diazotirte und nach Zugabe von salzsaurem p-Toluidin mit Natriumacetat fällte. Bisweilen habe ich auch zwecks Abkürzung des Diazotirungsprozesses mit überschüssigem Natriumnitrit gearbeitet, den Ueberschuss an salpetriger Säure aber durch Zugabe von Harnstoff oder noch besser — nach einem Vorschlage von R. von Walther[1]) — mittels Acetamid zerstört. Man erhält in jedem Falle ein gelb gefärbtes Rohprodukt, das vollkommen einheitlich zusammengesetzt ist. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, schwieriger in den kalten Mitteln, mässig löslich in Aether und heissem Ligroïn, weniger in kaltem, unlöslich in Wasser. Unterhalb seines Schmelzpunktes ist es recht beständig.

Das p-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol zeigt die eigenthümliche Fähigkeit, in zwei äusserlich recht verschiedenen Modificationen auftreten zu können, die sich, wie schon Bamberger[2]) fand, wechselseitig ineinander überführen lassen. Die eine bildet feine goldgelbe Nadeln, die man am leichtesten durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser bekommt, die andere derbe, stark glänzende, rothe Krystalle, die in besonders schöner Ausbildung von granatähnlichem Aeusseren durch freiwilliges Verdunsten der ätherischen Lösung des Stoffes erhältlich sind. Chemisch sind beide Modificationen identisch, insbesondere enthält keine von beiden Krystalllösungsmittel. Bestimmungen des Diazostickstoffs gaben folgende Werthe:

I. 0,2323 Grm. der rothen Krystalle gaben beim Kochen mit Salzsäure 22,1 Cm.³ bei 18,5° und 752 Mm. B.

II. 0,2305 Grm. der gelben Krystalle gaben beim Kochen mit Salzsäure 22,0 Cm.³ N bei 17° und 755 Mm. B.

	Diazostickstoff
Berechnet für $C_{19}H_{19}O_2N_4$:	11,0 %
Gefunden:	
I.	10,9 %
II.	11,1 „.

[1]) Privatmittheilung. [2]) A. a. O.

Der Unterschied beider Modificationen beruht nur auf verschiedener Oberflächenentwicklung.

Die wechselseitige Ueberführung lässt sich so leicht und rasch bewerkstelligen, dass sie zu einigen Vorlesungsversuchen Verwendung finden kann, welche einerseits zur Illustration des Ostwald'schen Gesetzes vom Erstauftreten des unbeständigeren Zustandes dienen, andererseits den freiwilligen Uebergang der Form eines Stoffes mit grösserer in eine solche mit kleinerer Oberfläche demonstriren sollen.

Die gelben Nadeln besitzen vermöge ihrer grösseren Oberfläche eine grössere Löslichkeit als die rothen Krystalle. In Berührung mit Lösungsmitteln muss daher eine Umwandlung jener in diese erfolgen, da ja eine mit beiden Modificationen in Berührung befindliche Lösung jederzeit in Bezug auf die gelbe Modification ungesättigt, in Bezug auf die rothe aber übersättigt sein wird. Die Umwandlung muss daher in diesem Falle bis zum vollständigen Verschwinden der gelben Nadeln vor sich gehen.

Diese Erscheinung lässt sich schon bei Zimmertemperatur beobachten. Eine mit einer zur Auflösung ungenügenden Menge eines Lösungsmittels, z. B. Alkohol, übergossene Menge der gelben Nadeln verwandelt sich im Laufe eines Tages vollständig in die rothe Modification. Je verdünnter der Alkohol ist, desto langsamer vollzieht sich die Umwandlung wegen der geringeren Concentration der Lösung.

Aehnlich sind die Verhältnisse bei Anwendung anderer Lösungsmittel, z. B. Benzol, Ligroïn u. s. w. Trocken sind beide Modificationen nebeneinander beständig. Durch trocknes Erhitzen ist eine Umwandlung der einen Form in die andere natürlich nicht erreichbar.

Durch Erhöhung der Temperatur wird die Geschwindigkeit der Umwandlung naturgemäss bedeutend erhöht. In Berührung mit einer geringen Quantität Alkohol gehen die gelben Nadeln daher bei Siedehitze in äusserst kurzer Zeit in die rothen Krystalle über. Dieser leicht im Reagensglase auszuführende Versuch eignet sich besonders gut zur Demonstration.

Beim Auskrystallisiren der Verbindung aus Lösungen wird die Krystallisationsgeschwindigkeit für die Art des entstehenden Produktes ausschlaggebend sein. Zu Folge des Ostwald'schen

Gesetzes vom Erstauftreten des unbeständigeren Zustandes wird unter allen Umständen das primär gebildete Produkt die gelbe Modification sein. Ist aber unter den gerade obwaltenden Verhältnissen die Geschwindigkeit der Umwandlung der gelben Nadeln in die rothen Krystalle grösser als die Krystallisationsgeschwindigkeit, so können nur die rothen Krystalle in sichtbare Erscheinung treten. Dies ist der Fall bei höherer Temperatur. In der That entstehen beim Krystallisiren aus einer siedend gesättigten alkoholischen oder benzolischen Lösung zunächst nur rothe Krystalle.

Mit sinkender Temperatur vermindert sich die Geschwindigkeit der Umwandlung gegenüber der der Krystallisation. Infolgedessen treten bei weiterer Abkühlung einer heiss gesättigten Lösung die gelben Nadeln in immer reichlicherer Menge auf, um freilich in Berührung mit dem Lösungsmittel auch in der Kälte allmählich freiwillig in die rothen Krystalle überzugehen.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit kann man ferner vermindern durch Verringerung der Concentration der Lösung. Dies ist erreichbar durch Verwendung verdünnten Alkohols. Beim Erkalten einer solchen Lösung erscheinen in der That die gelben Nadeln schon bei höherer Temperatur als in absolutem.

Erhöht man die Krystallisationsgeschwindigkeit, so müssen die gelben Nadeln in grösserer Menge auftreten. Dies kann man erreichen durch rasches Abkühlen der Lösung.

Beim Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser, also bei sehr schneller Krystallisation, erhält man lediglich die gelben Nadeln in Form feiner Flocken. Selbst beim Fällen einer heissen alkoholischen Lösung mit heissem Wasser entsteht bei einer Temperatur, bei der aus absolutem Alkohol nur rothe Krystalle erhalten werden, die gelbe Modification ausschliesslich, weil in diesem Falle auch bei der höheren Temperatur die Geschwindigkeit der Krystallisation die Umwandlungsgeschwindigkeit noch bedeutend überragt.

Vermindert man die Krystallisationsgeschwindigkeit, so müssen die rothen Krystalle reichlicher gebildet werden. Bei sehr langsamem Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung entstehen dieselben ausschliesslich; ebenso werden bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung nur granat-

ähnliche rothe Krystalle erhalten. Beschleunigt man aber durch Abblasen die Verdunstung des Aethers und damit auch die Krystallbildung, so treten daneben auch gelbe Nadeln auf.

Besonders merkwürdig ist, dass die kalt gesättigte alkoholische Lösung des Stoffes, welche eine rein gelbe Farbe besitzt, dieselbe beim Erwärmen in Orangeroth verwandelt, beim Erkalten aber wieder rein gelb wird.

Bei der Kuppelung von p-Nitrodiazobenzol mit p-Toluidin bildet sich keine Aminoazoverbindung.

Lässt man das Filtrat vom Kuppelungsprodukte des p-Nitrodiazobenzols mit p-Toluidin längere Zeit stehen, so scheidet sich in recht geringer Menge eine braune Substanz aus, die aus absolutem Alkohol in weichen braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 186° krystallisirt. Sein Verhalten und die Zusammensetzung steht im Einklang mit der Formel

$$C_6H_4(NO_2)N_2.C_6H_3(CH_3)OH.$$

Stickstoffbestimmung:

0,1430 Grm. Substanz gaben 19,6 Cm.³ N bei 11° und 760 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}O_3N_3$:	Gefunden:
N	16,4	16,4 %.

Nach den Ausgangsmaterialien kann nur die Bildung des p-Nitrobenzol-azo-p-kresols erwartet werden. Diese Verbindung ist bisher noch nicht beschrieben worden, und ich habe sie daher zur Identifizirung mit dem hier erhaltenen Produkte direct aus den Componenten dargestellt. Eine auf dem üblichen Wege bereitete saure Lösung von p-Nitrodiazobenzolchlorid scheidet beim Zugiessen zu p-Kresol in überschüssiger Sodalösung sofort die Oxyazoverbindung in braunrothen Massen vollständig aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus viel siedendem Alkohol, worin der Stoff in der Kälte schwer, in der Hitze etwas reichlicher löslich ist, erhält man schöne weiche, braune Nadeln vom Schmelzp. 186°,5. Dieselben sind löslich in kaustischen Alkalien, unlöslich in kohlensauren. Dem

p-Nitrobenzol-azo-p-kresol

dürfte folgende Constitutionsformel entsprechen:

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')\,NO_2\\(1')\,N_2\,(1)\,C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(5)\,CH_3\\(2)\,OH\end{matrix},$$

4′-Nitro-5-methyl-2-oxyazobenzol,

wenn man dasselbe nicht in Folge seiner Unlöslichkeit in Sodalösung als Chinonhydrazonderivat ansehen will, wie es bei o-Oxyazoverbindungen bereits mehrfach gethan worden ist.[1])

Mit dem vorstehend erhaltenen Nebenprodukt ist der Stoff in jeder Beziehung identisch.

Analysenergebnisse:

I. 0,2490 Grm. Subst. gaben 0,5553 Grm. CO_2 u. 0,1029 Grm. H_2O.
II. 0,1678 Grm. Subst. gaben 24,1 Cm.³ N bei 15,5° u. 742 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{11}O_3N_3$:	60,7	4,3	16,4 %
Gefunden:			
I.	60,8	4,6	—
II.	—	—	16,5 %.

Die Entstehung dieser Oxyazoverbindung kann nur mit Hilfe der Annahme einer primären Wanderung der Diazogruppe vom p-Nitrophenyl- zum p-Tolylrest erklärt werden, denn nur so ist die Bildung des zu ihrer Entstehung erforderlichen p-Kresols verständlich. Der gleiche Fall der Wanderung ist übrigens in saurer Lösung schon früher von Schraube und Fritsch[2]) beobachtet worden.

Das vorstehend beschriebene p-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol ist, wie alle Diazoaminoverbindungen mit Nitrogruppen, durch grössere Beständigkeit in Lösung ausgezeichnet als ähnliche andere Produkte. Eine Erhöhung der Beständigkeit durch Eintritt negativer Gruppen ist an Diazoverbindungen schon früher beobachtet worden.[3]) Bei Diazoaminoverbindungen wirkt die Nitrogruppe im gleichen Sinne, die Carboxylgruppe dagegen kann die Beständigkeit bedeutend vermindern, wie ich früher gezeigt habe.[4])

2. m-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin.

Die Einwirkung von m-Nitrodiazobenzol auf p-Toluidin ist bereits von Goldschmidt und Molinari[5]) studirt worden. Der erhaltenen Diazoaminoverbindung schreiben sie auf Grund

[1]) Zincke, Ber. 17, 3026; H. Goldschmidt, Ber. 24, 1324 und 2300; Mc. Pherson, Ber. 28, 2414; Auwers, Ber. 29, 2361.
[2]) Ber. 29, 289.
[3]) Oddo, Ampola, Gazz. 26 [2], 545.
[4]) Dies. Journ. [2] 63, 270 u. 295—304.
[5]) Ber. 21, 2573.

der Zersetzungsprodukte des Phenylisocyanatadditionsproduktes folgende Constitutionsformel zu:

$$CH_3(4)C_6H_4(1)N{=}N{-}NH(1')C_6H_4(3')NO_2.$$

Bei der Wiederholung der Versuche habe ich mich mit der Constatirung der Thatsache begnügt, dass lediglich die erwähnte Diazoaminoverbindung vom Schmelzp. 107° entsteht, dagegen keine Spur der isomeren Aminoazoverbindung. Auch andere Nebenprodukte treten nicht auf.

3. o-Nitrodiazobenzol und p-Toluidin.

Zum Zweck der Diazotirung löst man das o-Nitranilin am besten in starker Salzsäure auf, giebt die berechnete Menge Natriumnitrit zu und sättigt zweckmässig den grösseren Theil der Mineralsäure ab. Das auf Zusatz von salzsaurem p-Toluidin und Natriumacetat fallende Rohprodukt zeigt gelbe Farbe und krystallisirt aus Alkohol in Form goldgelber Nadeln vom Schmelzp. 112,5°. Dieselben bilden das erwartete

4'-Methyl-2-nitrodiazoaminobenzol,
o-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(2)NO_2\\(1)N_3H(1')C_6H_4(4')CH_3\end{matrix}.$$

Analysenergebnisse:

I. 0,2029 Grm. Subst. gaben 0,4490 Grm. CO_2 u. 0,0897 Grm. H_2O.
II. 0,1922 Grm. Subst. gaben 36,2 Cm.³ N bei 14° und 750 Mm. B.
III. 0,1651 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 15,3 Cm³. N bei 15° und 749 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9	11,0 %
Gefunden:				
I.	60,4	4,9	—	—
II.	—	—	22,0	—
III.	—	—	—	10,8 %.

Die Substanz ist recht beständig, erst bei längerem Kochen mit Salzsäure zerlegt sie sich.

Die isomere Aminoazoverbindung entsteht bei der angewandten Darstellungsweise niemals. Entsprechend der angewandten höheren Wasserstoffionenconcentration in der Lösung ist eine Wanderung der Diazogruppe derart beschränkt worden, dass das Auftreten anderer Nebenprodukte gleichfalls nicht beobachtet wurde.

XI. m-Toluidin und die Nitrodiazobenzole.

1. p-Nitrodiazobenzol und m-Toluidin.

Diazotirt man p-Nitranilin in der üblichen Weise in wässrig-salzsaurer Lösung mittelst der berechneten Menge Natriumnitrit, und versetzt nach Zugabe von salzsaurem m-Toluidin mit überschüssigem Natriumacetat, so tritt sofort eine Ausscheidung von rothen Flocken ein und alsbald gesteht die Reactionsflüssigkeit zu einem dicken Brei. Nach dem Trocknen wird derselbe am besten aus Benzol oder absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält dann einen dicken Brei von feinen Blättchen, die im alkoholfeuchten Zustand tiefroth, im trocknen braunroth aussehen und bei 125°—126° unzersetzt schmelzen. Dieselben zeigen die nach der Theorie berechnete Zusammensetzung; nur ist der Gehalt an Diazo-Stickstoff nicht constant, er beträgt bisweilen gerade $^1/_3$ der berechneten Quantität.

Analysenergebnisse:

I. 0,1792 Grm. Subst. gaben 0,3997 Grm. CO_2 u. 0,0805 Grm. H_2O.

II. 0,1997 Grm. Subst. gaben 39,0 Cm.³ N bei 23° und 754 Mm. B.

III. 0,1884 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 5,8 Cm.³ N bei 23° und 756 Mm. B.

IV. 0,2297 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 7,2 Cm.³ N bei 22,5° und 754 Mm. B.

V. 0,2508 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 7,8 Cm.³ N bei 23° und 756 Mm. B.

VI. 0,1541 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 3,4 Cm.³ N bei 23° und 756 Mm. B.

VII. 0,1381 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 3,3 Cm.³ N bei 18° und 750 Mm. B.

VIII. 0,2274 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 6,3 Cm.³ N bei 18° und 749 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazo-stickstoff	Diazoamino-verbindung
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9	11,0	—
Gefunden:					
I.	60,8	5,0	—	—	—
II.	—	—	22,0	—	—
III.	—	—	—	3,5	32 %
IV.	—	—	—	3,6	33 „
V.	—	—	—	3,5	32 „
VI.	—	—	—	2,5	23 „
VII.	—	—	—	2,7	25 „
VIII.	—	—	—	3,2	29 „.

Hierzu ist zu bemerken, dass die Analysenresultate I bis III einem einmal aus Benzol und darauf dreimal aus Alkohol umkrystallisirten Produkte zugehören; nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lieferte dasselbe Produkt den Werth IV, nach abermaligem den Werth V. VI, VII und VIII entstammen drei verschiedenen Produkten erneuter Darstellung nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol.

Aus den angeführten Analysenresultaten ergiebt sich zweifellos, dass bei der Kuppelung von p-Nitrodiazobenzol mit m-Toluidin die Bildung der Aminoazoverbindung gegenüber der der Diazoaminoverbindung stark prävalirt. Beide krystallisiren jedoch aus Alkohol in ganz homogenen Mischkrystallen, deren Trennung durch Alkohol nicht zu erreichen ist. Die Bildung der Diazoaminoverbindung tritt noch mehr in den Hintergrund, wenn die Diazotirung in stark saurer Lösung vorgenommen wurde, entsprechend dem bereits oben bei Besprechung der Kuppelung von Diazobenzol mit m-Toluidin erläuterten Einfluss der Concentration der Wasserstoffionen in der Lösung. Allerdings zeigt dann das Produkt geringere Krystallisationsfähigkeit.

Aus dem beschriebenen Gemisch lässt sich die Aminoazoverbindung noch am leichtesten gewinnen. Man kocht das Gemisch mit starker Salzsäure, wodurch die Diazoaminoverbindung zerstört wird. Aus der salzsauren Lösung wird durch Ammoniak vorwiegend p-Nitranilin gefällt, während der Rückstand, wesentlich das Chlorhydrat der Aminoazobase nach dem Behandeln mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus starkem Alkohol die Aminoazoverbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')NO_2\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

p-Nitrobenzol-azo-m-toluidin,
4'-Nitro-2-methyl-4-aminoazobenzol,

in tiefrothen bis rothvioletten Nadeln vom Schmelzp. 152° bis 153° liefert.

Analysenergebnisse:

I. 0,2061 Grm. Subst. gaben 0,4578 Grm. CO_2 u. 0,0949 Grm. H_2O.
II. 0,1528 Grm. Subst. gaben 29,6 Cm.³ N bei 22° und 758 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	60,6	5,1	—
II.	—	—	22,0 %.

Mehr Schwierigkeiten verursacht die Reingewinnung der Diazoaminoverbindung. Kocht man das Gemisch mit Ligroïn aus, so geht zwar die Diazoaminoverbindung, weil leichter löslich, reichlicher in Lösung, aber das aus der siedenden Ligroïnlösung erhältliche Produkt stellt wiederum nur ein Gemisch der beiden Isomeren dar. Durch Eindampfen der Lösung und erneutes Auskochen des Rückstandes mit Ligroïn kann man zwar die Anreicherung an Diazoaminoverbindung bei genügend häufiger Wiederholung der Operationen noch weiter treiben, das Verfahren giebt aber wegen der Langsamkeit, mit der dieselbe sich vollzieht, kein befriedigendes Resultat. Ein viermal so behandeltes Produkt bestand aus gelbbraunen Kryställchen und zeigte folgende Zusammensetzung:

0,1312 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 6,5 Cm.³ N bei 13,5° und 745 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	11,0 %	—
Gefunden:	5,7 „	53 %.

Beim Verdunsten der kalt gesättigten Lösung des Gemisches, die allerdings nur wenig enthält, pflegen die beiden Isomeren getrennt auszukrystallisiren, und zwar die Aminoazoverbindung in kleinen violettrothen, die Diazoaminoverbindung in gelben Nädelchen, die zu kleinen kugeligen Haufen aggregirt und zwischen die violettrothen Nadeln eingesprengt sind. Eine vollständige Trennung ist aber auch auf diesem Wege aus leicht begreiflichen Gründen bei einigermaassen grösseren Quantitäten nicht durchführbar.

Hingegen gelangt man a priori vorzugsweise zur Diazoaminoverbindung, wenn man festes p-Nitrodiazobenzolchlorid [bereitet nach Hantzsch und Borghaus[1])] auf die gekühlte Pyridinlösung von m-Toluidin einwirken lässt. Die Reaction ist ziemlich heftig. Beim Fällen mit Eiswasser erhält man

[1]) Ber. 30, 90.

ein rothgefärbtes Rohprodukt, das am zweckmässigsten mit Ligroïn ausgekocht wird. Unter Zurücklassung des grösseren Theiles der Aminoazoverbindung in Form eines rothen Pulvers, geht wesentlich Diazoaminoverbindung in Lösung. Aus dieser erhält man gelbbraune Nadeln, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn vollständig gereinigt werden. Man erhält so das

p-Nitrobenzoldiazoamino-m-toluol,

$$C_6H_4\overset{(4)NO_2}{\underset{(1)N_2H(1')C_6H_4(3')CH_3}{}},$$

4-Nitro-3′-methyldiazoaminobenzol,

in Form braungelber Nadeln, die bei 138° schmelzen. Erhitzt man dieselben etwas über ihren Schmelzpunkt, so tritt Zersetzung ein.

Analysenergebnisse:

I. 0,1396 Grm. Subst. gaben 25,6 Cm.³ N bei 13° u. 764 Mm. B.

II. 0,1598 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 15,0 Cm.³ N bei 13,5° und 745 Mm. B.

III. 0,1332 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 12,5 Cm.³ N bei 14° und 762 Mm. B.

Berechnet für	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	21,9	11,0 %
Gefunden:		
I.	22,0	—
II.	—	10,9 %
III.	—	11,1 „ .

2. m-Nitrodiazobenzol und m-Toluidin.

Giebt man eine auf dem üblichen Wege bereitete Lösung von m-Nitrodiazobenzolchlorid zu einer solchen von salzsaurem m-Toluidin, so fällt auf Zusatz von Natriumacetat ein rothgelber, flockiger Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol kleine, orangefarbene Nadeln liefert, die rein bei 172° schmelzen. Dieselben repräsentiren die Aminoazoverbindung

$$C_6H_4\overset{(3')NO_2}{\underset{(1')N_2(1)C_6H_3}{}}\overset{(2)CH_3}{\underset{(4)NH_2}{}},$$

m-Nitrobenzol-azo-m-toluidin,

3′-Nitro-2-methyl-4-aminoazobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,1893 Grm. Subst. gaben 0,4207 Grm. CO_2 u. 0,0845 Grm. H_2O.
II. 0,1634 Grm. Subst. gaben 30,5 Cm.³ N bei 17,5° u. 759 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	60,6	5,0	—
II.	—	—	21,7 %.

Die isomere Diazoaminoverbindung scheint in geringer Quantität in den Mutterlaugen vorhanden zu sein; sie kann jedoch nicht krystallisirt daraus erhalten werden. Man kann sie aber gewinnen aus dem Produkt, das bei der Einwirkung von m-Nitrodiazobenzolchlorid in fester Form auf die Lösung von m-Toluidin in Pyridin erhalten wird. Extrahirt man das durch Fällen mit Wasser abgeschiedene Rohprodukt mit Aether, so hinterbleibt in geringer Quantität ein hochschmelzendes Produkt, das nicht weiter untersucht wurde. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein Oel oder ein halbflüssiges Produkt, das allmählich erstarrt. Kocht man dasselbe mit viel Ligroïn aus, so geht wesentlich die Diazoaminoverbindung in Lösung, um sich beim Erkalten in gelben Nädelchen abzuscheiden. Man krystallisirt diese am besten noch mehrmals aus Benzol um, worin sie leicht löslich sind, und erhält sie dann in warzenförmigen Aggregaten vom unscharfen Schmelzp. 89°—92°.

Diese bilden das

m-Nitrobenzoldiazoamino-m-toluol,
3-Nitro-3′-methyldiazoaminobenzol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(3)NO_2\\(1)N_2H(1')C_6H_4(3')CH_3\end{matrix}.$$

Analysenergebnisse:

I. 0,2037 Grm. Subst. gaben 37,0 Cm.³ N bei 13° u. 764 Mm. B.
II. 0,1448 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 13,5 Cm³. N bei 14° und 762 Mm. B.

Berechnet für	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	21,9	11,0 %
Gefunden:		
I.	21,8	—
II.	—	11,0 %.

3. o-Nitrodiazobenzol und m-Toluidin.

Diazotirt man o-Nitranilin in wässrig-salzsaurer Lösung mittels Natriumnitrits und versetzt nach Zugabe der Lösung der berechneten Menge salzsauren m-Toluidins mit überschüssigem Natriumacetat, so erhält man zunächst eine gelbrothe, schmierige Masse, die bald fest und dunkler wird und am zweckmässigsten aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird. Die tiefrothe Lösung setzt beim Erkalten einen tiefrothen Krystallbrei ab. Die anfangs röthlichen Krystalle werden beim Liegen an der Luft dunkelgelb; zwischen ihnen finden sich einzelne derbere, dunkle Prismen, die Mutterlauge liefert beim Einengen ebenfalls vorwiegend dunkelrothe Nadeln. Beide Stoffe werden durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Der erstere bildet dann gelbe Nadeln, die bei 113° bis 115° schmelzen, der andere, in geringerer Quantität auftretende liefert violettrothe Nadeln vom Schmelzp. 119°—121°.

Die gelben Nadeln vom Schmelzp. 113°—115° sind die Diazoaminoverbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}(2)\,NO_2\\(1)\,N_2H(1')C_6H_4(3')CH_3\end{matrix},$$

2-Nitro-3′-methyldiazoaminobenzol,

o-Nitrobenzoldiazoamino-m-toluol.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1963 Grm. Subst. gaben 0,4380 Grm. CO_2 u. 0,0802 Grm. H_2O.
II. 0,1889 Grm. Subst. gaben 36,0 Cm.³ N bei 18° und 755 Mm. B.
III. 0,1849 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 17,4 Cm³ N bei 20° und 764 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9	11,0 %
Gefunden:				
I.	60,9	4,6	—	—
II.	—	—	22,0	—
III.	—	—	—	10,9 %.

Der in geringerer Quantität auftretende Stoff vom Schmelzpunkt 119°—121° ist die isomere Aminoazoverbindung, der man nach ihrer Bildung die Constitutionsformel

$$C_6H_4\begin{matrix}(2')NO_2\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(2)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

o-Nitrobenzol-azo-m-toluidin,

2'-Nitro-2-methyl-4-aminoazobenzol,

ertheilen muss.

Analysenergebnisse:

I. 0,2044 Grm. Subst. gaben 0,4549 Grm. CO_2 u. 0,0891 Grm. H_2O.

II. 0,2063 Grm. Subst. gaben 38,9 Cm.³ N bei 18° und 759 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	60,7	4,9	—
II.	—	—	21,9 %.

Die bei der oben beschriebenen Darstellungsweise schon geringe Ausbeute an Aminoazoverbindung — die in o-Stellung zur Azogruppe befindliche Nitrogruppe dürfte daran schuld sein — wird noch beträchtlich herabgemindert, wenn man die Kuppelung durch Eintragen festen o-Nitrodiazobenzolchlorids in die Pyridinlösung von m-Toluidin bewirkt. Es entsteht dann fast ausschliesslich die Diazoaminoverbindung, doch ist die Aminoazoverbindung noch isolirbar.

XII. o-Toluidin und die Nitrodiazobenzole.

1. p-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin.

Diazotirt man p-Nitranilin in der üblichen Weise mittels Natriumnitrits und versetzt nach Zugabe der berechneten Menge salzsauren o-Toluidins mit überschüssigem Natriumacetat, so erhält man ein scharlachrothes Rohprodukt. Dasselbe ist jedoch nicht einheitlich zusammengesetzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei eine geringe Quantität eines hochrothen, über 220° schmelzenden und nicht näher untersuchten Stoffes übrig bleibt, liefert es ein Gewirr feiner rother oder gelbbrauner Nadeln, das bei 137°—138° zu schmelzen pflegt. Dasselbe enthält vorwiegend Diazoaminoverbindung, weniger Aminoazoverbindung, wie eine Bestimmung des Diazostickstoffes zeigt.

0,2799 Grm. Subst. gaben 21,5 Cm.³ N bei 17° und 755 Mm. B.

Berechnet für	Diazostickstoff	Diazoamino-verbindung
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	11,0	—
Gefunden:	8,9	81 %.

Eine weitere Trennung der Isomeren mittels Alkohols gelingt nicht. Man gelangt jedoch zum Ziele durch Auskochen des Gemisches mit viel Ligroïn, wobei wesentlich Diazoaminoverbindung in Lösung geht, dagegen mehr Aminoazoverbindung im Rückstand bleibt. Bei raschem Erkalten der Ligroïnlösung fällt die Diazoaminoverbindung in braungelben Kryställchen aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 135° unter Zersetzung schmelzen.

Derselben kommt folgende Formel zu:

$$C_6H_4\begin{matrix}(4)NO_2\\(1)N_2H(1')C_6H_4(2')CH_3\end{matrix}'$$

p-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol,
4-Nitro-2′-methyldiazoaminobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,1523 Grm. Subst. gaben 0,3421 Grm. CO_2 u. 0,0680 Grm. H_2O.
II. 0,1039 Grm. Subst. gaben 19,7 Cm.³ N bei 15° und 756 Mm. B
III. 0,1593 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 15,2 Cm.³ N bei 15° und 756 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9	11,0 %
Gefunden:				
I.	61,2	5,0	—	—
II.	—	—	22,2	—
III.	—	—	—	11,2 %.

Das p-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol ist insofern mit dem p-Nitrobenzoldiazoamino-p-toluol in Parallele zu stellen, als es wie dieses in zwei Modificationen aufzutreten im Stande ist. Bei langsamem Erkalten der Ligroïnlösung bilden sich nämlich neben den gelben Krystallen einige rothe Nadeln. Dieselben vermehren sich auf Kosten der gelben immer mehr, schliesslich sind letztere vollständig verschwunden. Die rothe Modification bildet sich auch unter Vermittlung andrer Lösungsmittel freiwillig aus der gelben, sie ist die schwerer lösliche und beständigere. Die rothen Nadeln lassen sich aber durch rasches Abkühlen ihrer Auflösung in Ligroïn fast vollständig

in die gelben verwandeln, die dann unter der Lösung freiwillig wieder in die rothen übergehen. Trocken sind beide Modificationen nebeneinander beständig.

Die rothe Modification schmilzt nur wenige Grade höher als die gelbe, je nach der Art des Erhitzens zwischen 138° bis 141° unter Zersetzung. Dass auch sie Diazoaminoverbindung ist, zeigt die Bestimmung des Diazostickstoffs.

0,0612 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 5,7 Cm.³ N bei 14° und 753 Mm. B.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}O_2N_4$:	Gefunden:
Diazostickstoff	11,0	10,9 %.

Der beim Auskochen des aus Alkohol umkrystallisirten Gemisches der Diazoamino- und der Aminoazoverbindung verbleibende Rückstand enthält noch viel von ersterer. Dass aber lediglich ein Gemisch der beiden Isomeren vorliegt, beweist die Analyse.

I. 0,1880 Grm. Subst. gaben 34,8 Cm.³ N bei 14,5° u. 757 Mm. B.
II. 0,1825 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 11,8 Cm.³ N bei 15° und 753 Mm. B.

Berechnet für	N	Diazostickstoff	Diazoaminoverbindung
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	21,9	11,0	—
Gefunden:			
I.	21,8	—	—
II.	—	7,6	69 %.

Zur Gewinnung des Aminoazoproduktes verfährt man am besten derart, dass man das Gemisch mit starker Salzsäure verkocht, wobei die Diazoaminoverbindung zerstört wird. In der Lösung befindet sich dann vorwiegend salzsaures p-Nitranilin neben etwas salzsaurem o-Toluidin, den Rückstand bildet das Chlorhydrat der Aminoazobase. Durch Auflösen in alkoholischem Ammoniak und Fällen mit Wasser kann man letztere daraus in freiem Zustande erhalten. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen, derben, rothen Krystallen, die bei 195°—197° unzersetzt schmelzen. Ihrer Constitution dürfte folgende Formel entsprechen:

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')NO_2\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

p-Nitrobenzol-azo-o-toluidin,
4'-Nitro-3-methyl-4-aminoazobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,1676 Grm. Subst. gaben 0,3740 Grm. CO_2 u. 0,0781 Grm. H_2O.
II. 0,1803 Grm. Subst. gaben 33,0 Cm.³ N bei 11° und 760 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	60,9	5,2	—
II.	—	—	21,9 %.

Bei der Kuppelung von p-Nitrodiazobenzol mit o-Toluidin in der beschriebenen Weise entsteht bisweilen ein Nachfallprodukt, das aus starkem Weingeist in hochrothen Nädelchen vom Schmelzp. 202° krystallisirt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{13}H_{11}O_3N_3$.

Analysenergebnisse:

I. 0,2158 Grm. Subst. gaben 0,4810 Grm. CO_2 u. 0,0867 Grm. H_2O.
II. 0,1944 Grm. Subst. gaben 26,9 Cm.³ N bei 14,5° u. 756 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{11}O_3N_3$:	60,7	4,3	16,4 %
Gefunden:			
I.	60,8	4,5	—
II.	—	—	16,2 %.

Darnach liegt ein Nitrobenzolazokresol vor. Das Produkt ist identisch mit dem aus p-Nitrodiazobenzol und o-Kresol erhältlichen, zuerst von Bamberger[1]) dargestellten

p-Nitrobenzol-azo-o-kresol,

$$C_6H_4\begin{matrix}(4')NO_2\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)OH\end{matrix},$$

4'-Nitro-3-methyl-4-oxyazobenzol.

Zur Erklärung der Bildung dieses Stoffes macht sich wiederum die Annahme einer Wanderung der Diazogruppe nöthig und zwar vom p-Nitrophenyl- zum Tolylrest.

2. m-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin.

Das Kuppelungsprodukt von m-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin fällt auf Zugabe überschüssigen Natriumacetats in Form einer orangegelben, harzigen Masse aus, die beim Stehen an der Luft bald steinhart wird. Das Rohprodukt enthält

[1]) Ber. 28, 846.

neben vorwiegend Diazoaminoverbindung nicht unbeträchtliche Quantitäten des Aminoazoproduktes. Von den verschiedenen Wegen, die ich zur Trennung der beiden Isomeren beschritten habe, hat sich schliesslich folgender noch als der beste bewiesen. Man löst das Rohprodukt in nicht zu wenig Benzol, worin es leicht löslich ist, in der Wärme auf und lässt nach Zugabe von etwas niedrig siedendem Petroläther, worin es schwer löslich ist, erkalten. Hierbei fällt fast nur Aminoazoverbindung (allerdings nicht die gesammte Quantität derselben) aus. Nach dem Abfiltriren kocht man den Petroläther und den grössten Theil des Benzols weg und lässt dann ganz langsam, am besten auf dem Wasserbade, erkalten. Man erreicht so, dass Diazoamino- und Aminoazoverbindung nebeneinander auskrystallisiren, die Diazoaminoverbindung in Warzen, die aus gelben Nadeln zusammengesetzt sind, das Aminoazoprodukt in derben rothen Krystallen zwischen denselben, und deshalb durch Auslesen getrennt werden können. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen an der ausgelesenen Diazoaminoverbindung erhält man dieselbe schliesslich rein. Sie bildet dann gelbe, zu Kugeln aggregirte Nadeln, die bei 110° bis 111° unzersetzt schmelzen, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt aber tiefergehende Zersetzung erleiden. Aus viel siedendem Ligroïn erhält man den Stoff in Form eines gelben, aus kurzen Nädelchen bestehenden Pulvers vom gleichen Schmelzpunkt.

Der Verbindung muss folgende Formel beigelegt werden:

$$C_6H_4\begin{matrix}(3)NO_2\\(1)N_3H(1')\end{matrix}|C_6H_4(2')CH_3,$$

m-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol,
3-Nitro-2′-methyldiazoaminobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,2355 Grm. Subst. gaben 0,5270 Grm. CO_2 u. 0,1027 Grm. H_2O.
II. 0,1393 Grm. Subst. gaben 26,7 Ccm. N bei 15,5° u. 740 Mm. B.
III. 0,2740 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 25,2 Cm.³ N bei 15,5° und 759 Mm. B.

Berechnet für		C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:		60,9	4,7	21,9	11,0 %
Gefunden:	I.	61,0	4,9	—	—
	II.	—	—	21,9	—
	III.	—	—	—	10,8 %.

Leichter gelingt die Reindarstellung der isomeren Aminoazoverbindung, da sie von dem löslicheren Diazoaminoprodukt leicht befreit werden kann. Aus Benzol oder starkem Weingeist krystallisirt sie in Form schöner, stark glänzender Blättchen von rother Farbe, die bei 151°—152° unzersetzt schmelzen. Nach der Bildungsweise dürfte ihr folgende Constitutionsformel zukommen:

$$C_6H_4\begin{matrix}(3')NO_2\\(1')N_2(1)C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}(3)CH_3\\(4)NH_2\end{matrix},$$

m-Nitrobenzol-azo-o-toluidin,
3′-Nitro-3-methyl-4-aminoazobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,2179 Grm. Subst. gaben 0,4868 Grm. CO_2 u. 0,0965 Grm. H_2O.
II. 0,1501 Grm. Subst. gaben 28,7 Cm.³ N bei 15,5° u. 742 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	60,9	4,9	—
II.	—	—	21,9 %.

3. o-Nitrodiazobenzol und o-Toluidin.

Nach Vereinigung einer salzsauren Lösung von o-Nitrodiazobenzolchlorid mit einer solchen von o-Toluidin entsteht auf Zusatz von Natriumacetat eine rothe Fällung, die am besten aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Beim Erkalten bilden sich gelbe Nadeln, die nach nochmaligem Umkrystallisiren rein sind und dann bei 134°—135° unzersetzt schmelzen. Dieselben sind die Diazoaminoverbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}(2)NO_2\\(1)N_3H(1')C_6H_4(2')CH_3\end{matrix},$$

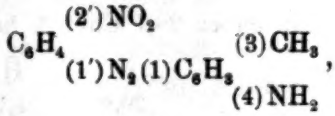
o-Nitrobenzoldiazoamino-o-toluol,
2-Nitro-2′-methyldiazoaminobenzol.

Analysenergebnisse:

I. 0,1529 Grm. Subst. gaben 0,3399 Grm. CO_2 u. 0,0661 Grm. H_2O.
II. 0,1459 Grm. Subst. gaben 27,6 Cm.³ N bei 16° und 752 Mm. B.
III. 0,2622 Grm. Subst. gaben beim Kochen mit Salzsäure 25,4 Cm.³ N bei 16° und 751 Mm. B.

Berechnet für	C	H	N	Diazostickstoff
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9	11,0 %
Gefunden:				
I.	60,6	4,8	—	—
II.	—	—	21,9	—
III.	—	—	—	11,2 %.

In der alkoholischen Mutterlauge dieses Stoffes ist noch ein anderes Produkt vorhanden. Auf Zusatz von wenig Wasser fallen zunächst schmierige Produkte aus, später werden in geringer Quantität rothe Nadeln erhalten, die zur weiteren Reinigung am besten mehrmals aus Ligroïn umkrystallisirt werden. Sie sind die der vorstehend beschriebenen Diazoaminoverbindung entsprechende Aminoazoverbindung, nach ihrer Entstehungsweise muss folgende Constitutionsformel angenommen werden:



o-Nitrobenzol-azo-o-toluidin,
2′-Nitro-3-methyl-4-aminoazobenzol.

Dasselbe schmilzt unzersetzt bei 99°.

Analysenergebnisse:

I. 0,1690 Grm. Subst. gaben 0,3786 Grm. CO_2 u. 0,0808 Grm. H_2O.
II. 0,1351 Grm. Subst. gaben 25,5 Cm.³ N bei 14° und 738 Mm. B

Berechnet für	C	H	N
$C_{13}H_{12}O_2N_4$:	60,9	4,7	21,9 %
Gefunden:			
I.	61,1	5,2	—
II.	—	—	21,7 %.

Die Bildung der Aminoazoverbindung tritt im vorliegenden Fall auffällig stark in den Hintergrund, während sonst das o-Toluidin immer neben vorwiegend Diazoaminoverbindung eine immerhin nicht unbeträchtliche Menge an Aminoazoderivat bei der Kuppelung mit einer Diazoverbindung zu bilden pflegt.

Allein in allen denjenigen Fällen, wo die Diazoverbindung in o-Stellung zur Diazogruppe einen Substituenten enthält, wird die Tendenz, die auf die Bildung von Aminoazoprodukt hinzielt, erheblich herabgemindert. Beim o-Toluidin ist in diesem Falle die Bildung von Aminoazoprodukt bisweilen überhaupt nicht mehr nachweisbar, wie ich dies für das Kuppelungs-

produkt von Diazobenzol-o-carbonsäuremethylester und o-Toluidin früher[1]) gezeigt habe, oder sie ist doch sehr gering wie in vorstehendem Falle. — Auch bei der Kuppelung einer Diazoverbindung mit m-Toluidin macht sich der auf reichlichere Bildung von Diazoaminoprodukt hinzielende Einfluss eines Substituenten in o-Stellung bemerkbar, nur sind dann die Verhältnisse gegenüber denen bei Anwendung von o-Toluidin zu Gunsten der Aminoazoverbindung verschoben wegen der grösseren Neigung des m-Toluidins, Aminoazoverbindung statt Diazoaminoverbindung zu bilden.

Muthmasslich dürften sterische Verhältnisse hierbei eine entscheidende Rolle spielen. Unter Zuhilfenahme räumlicher Vorstellungen kann man sich wohl vorstellen, dass der Substituent in o-Stellung einer Vereinigung der Componenten zur Aminoazoverbindung grössere Schwierigkeiten entgegensetzen kann als der zur Diazoaminoverbindung, bei der nach räumlicher Auffassung die beiden aromatischen Kerne weniger nahe an einander zu stehen kommen werden.

Die Hauptresultate der vorstehenden Arbeit seien nachstehend kurz zusammengefasst:

Neben der erneuten Bestätigung der interessanten, schon P. Griess bekannten Thatsache, dass beim Kuppeln von

$$X.N_2Cl + Y.NH_2,$$

soweit sich hierbei Diazoaminoverbindung bildet, dasselbe Produkt entsteht wie aus

$$X.NH_2 + Y.N_2Cl,$$

ist als hauptsächlichstes Resultat der vorstehenden Arbeit die Feststellung der Thatsache zu betrachten, dass bei der Kuppelung einer Diazoverbindung mit einem Amin in wässrig-essigsaurer oder wässrig-neutraler Lösung nur dann lediglich die Diazoaminoverbindung entsteht, wenn das zu kuppelnde Amin Anilin oder ein solches ist, in dem die p-Stellung zur Aminogruppe besetzt ist, wie dies am p-Toluidin nachgewiesen worden ist. In allen anderen Fällen bildet sich gleichzeitig mehr oder weniger die isomere Aminoazoverbindung. In wässriger Lösung

---

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 276 u. 309.

ist die Tendenz zur Bildung des Aminoazoproduktes beim o-Toluidin nur gering, aber doch genügend stark, dass dasselbe neben der Diazoaminoverbindung zu fassen ist. Das m-Toluidin hat unter diesen Umständen eine so ausgesprochene Neigung, die Aminoazoverbindung zu bilden, dass die Diazoaminoverbindung ihr gegenüber in der Regel in den Hintergrund tritt.

Substituenten im Kern der Diazoverbindung üben, wenn sie sich in o-Stellung zur Diazogruppe befinden, einen deutlich erkennbaren Einfluss auf den Gang der Reaction aus. In diesem Falle bildet sich die Diazoaminoverbindung in reichlicherem Masse. So entsteht bei der Kuppelung von Diazobenzol-o-carbonsäuremethylester mit m-Toluidin zu $^2/_3$ die Diazoaminoverbindung, bei Anwendung von o-Nitrodiazobenzol in noch höherem Masse. o-Toluidin kuppelt mit einer solchen Diazoverbindung fast ausschliesslich zur Diazoaminoverbindung.

Wasserstoffionen in der Lösung bewirken bei Aminen, die Neigung zur Bildung von Aminoazoverbindung haben, ein stärkeres Auftreten der letzteren. Hieraus dürfte sich auch erklären, warum bei der Kuppelung eines festen Diazoniumsalzes mit einem Amin in Pyridinlösung eine höhere Ausbeute an Diazoaminoverbindung erhalten wird als beim Arbeiten in wässrig-essigsaurer oder wässrig-neutraler Lösung. Auf die Wanderung der Diazogruppe hat, besonders zur Erklärung der Bildung auftretender Nebenprodukte, mehrfach Rücksicht genommen werden müssen. Dabei hat sich im allgemeinen die von Schraube und Fritsch[1]) aufgefundene Regel bestätigt, dass in neutraler Lösung (in saurer ebenso, nur in geringerem Masse) eine Wanderung vom negativeren Rest zum positiveren stattfindet. Bei sehr ähnlichen Aminen, z. B. o-Toluidin und p-Toluidin, hat sich wohl auch die Möglichkeit entgegengesetzter Wanderung gezeigt, wie sie übrigens von Hantzsch[2]) schon anderweit beobachtet worden ist.

Zur näheren Charakterisirung von Diazoaminoverbindungen sind ihre Phenylisocyanatadditionsprodukte sowie deren Spaltungsprodukte studirt worden. Auch hier hat sich Uebereinstimmuug mit den früher constatirten Regelmässigkeiten ergeben.

---

[1]) Ber. 29, 287. [2]) Das. 30, 141.

Bei einigen Diazoaminoverbindungen sind verschiedene Modificationen aufgefunden worden.

Zum Schluss sei eine systematische Zusammenstellung der behandelten Diazoamino- und Aminoazoverbindungen gegeben:

A) Diazoaminoverbindungen.

1. Benzoldiazoaminotoluole,

$C_6H_5.N_3H.C_6H_4.CH_3$.

p	*m*	*o*
90°—91°	86°	flüssig

Ber. 7, 1619.

2. Diazoaminotoluole,

$CH_3.C_6H_4.N_3H.C_6H_4.CH_3$.

p p	*p m*	*p o*
115°—116°	96°—97°	119°—120°

Ann. Chem. 121, 277.

m m	*m o*
50°—52°	74°

o o
51°

Ber. 20, 1581.

3. Nitrobenzoldiazoaminotoluole,

$C_6H_4(NO_2)N_3H.C_6H_4.CH_3$.

p p	*p m*	*p o*
158,5°—161,5°	138°	135° (139°)

Ber. 28, 839.

m p	*m m*	*m o*
107°	89°—92°	110°—111°

Ber. 21, 2573.

o p	*o m*	*o o*
112,5°	113°—115°	134°—135°

B) Aminoazoverbindungen.

1. Benzolazotoluidine, $C_6H_5.N_2.C_6H_3(CH_3)NH_2$.

p	*m*	*o*
unbekannt	76°	118°—119°

2. Aminoazotoluole, $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_3(CH_3)NH_2$.

p p	*p m*	*p o*
118,5°	127°	128°
Ber. 17, 78.	Ber. 10, 1156.	Ber. 10, 665; Ber. 28, 2196.
m p	*m m*	*m o*
unbekannt	80°	124°
	Ber. 10, 1155.	
o p	*o m*	*o o*
unbekannt	116°—117°	100°
		Ber. 10, 662.

3. Nitrobenzolazotoluidine, $C_6H_4(NO_2)N_2.C_6H_3(CH_3)NH_2$.

p p	*p m*	*p o*
unbekannt	152°—153°	195°—197°
m p	*m m*	*m o*
unbekannt	172°	151°—152°
o p	*o m*	*o o*
unbekannt	119°—121°	99°.

Dresden, im December 1901.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Ueber die Grenzen der Bildung cyklischer Dithiokohlensäureester;

von

M. Busch und **E. Lingenbrink.**

In unserer letzten Mittheilung[1]) über Hydrazone der Dithiokohlensäure haben wir dargelegt, dass bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Dithiocarbazinsäuren Hydrazone des bereits lange bekannten cyklischen Dithiokohlensäureäthylenesters[2]) entstehen, die Condensation sich demnach entgegen der früheren Auffassung folgendermaassen vollzieht:

$$RNH.N:C\begin{matrix}SK\\SH\end{matrix} + \begin{matrix}BrCH_2\\|\\BrCH_2\end{matrix} = RNH.N:C\begin{matrix}S-CH_2\\|\\S-CH_2\end{matrix} + NaBr + HBr.$$

Der Umstand, dass diese Hydrazone sich ganz glatt bilden und vermöge ihres guten Krystallisationsvermögens leicht zu isoliren sind, veranlasste uns seiner Zeit[3]), die vorstehende Reaction auf andere Dihalogenide auszudehnen, um so mehr als die Entscheidung der Frage, bis zu welcher Grenze — in Bezug auf die Anzahl der Ringglieder — sich derartige Kohlenstoffschwefelringe aufbauen lassen, für das Gebiet der heterocyklischen Verbindungen und speziell für unsere Kenntniss der Möglichkeit von Ringschliessungen Interesse bietet.

Unsere Versuche lehrten zunächst, dass der Prozess, je nachdem eine Tendenz zur Ringbildung vorliegt oder nicht, nach zwei Richtungen hin verlaufen kann:

I. $$RNH.N:C\begin{matrix}SK\\SH\end{matrix} + \begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\!\!>(CH_2)_x = RNH.N:C\begin{matrix}S\\S\end{matrix}\!\!>(CH_2)_x + KBr + HBr$$

II. $$RNH.NHCSSK + Br_2(CH_2)_x = (RNH.NH.CSS)_2:(CH_2)_x + 2KBr$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] **61**, 386 (1900).

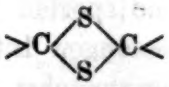
[2]) Husemann, Ann. Chem. **126**, 280.

[3]) Die Untersuchung wurde bereits vor zwei Jahren ausgeführt; da der Eine von uns jedoch die Arbeit abbrechen musste, bevor das Endglied der Versuche gewonnen war, hat sich die Veröffentlichung verzögert.

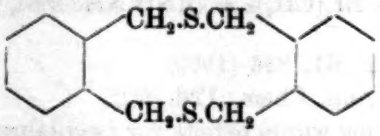
es entstehen also entweder Hydrazone cyklischer Dithiokohlensäureester oder Alkylenester der Carbazinsäuren. Da die Carbazinsäureester im Gegensatz zu den cyklischen Verbindungen durch saure Natur gekennzeichnet sind, so lässt sich der jeweilige Verlauf des Prozesses in einfachster Weise schon durch eine qualitative Prüfung des Reactionsproduktes erkennen.

An Alkylenhalogeniden haben wir ausser Aethylenbromid zur Untersuchung herangezogen: Methylenjodid, Trimethylenbromid, o-Xylylenbromid, Pentamethylenbromid, und zwar fanden wir, dass das erste und letzte Glied der Reihe Dithiocarbazinsäureester, die mittleren Glieder, also einschliesslich des Aethylenbromids, cyklische Dithiokohlensäurealkylenester liefern. Damit waren die gesuchten Grenzen hinsichtlich der möglichen Anzahl der Ringglieder gegeben; das Resultat unserer Versuche lässt sich also kurz dahin zusammenfassen, dass eine Neigung zur Ringbildung nur bei 5, 6- und 7-gliedrigen Complexen zu erkennen ist.

Demgegenüber hat das in neuerer Zeit wieder von mehreren Forschern aufgenommene Studium der cyklischen Sulfide ergeben, dass auf anderem Wege auch viergliedrige sowie 8- und mehrgliedrige Ringmolekeln entstehen können. So haben W. Autenrieth und K. Wolff[1]) ausgehend vom Trimethylenmercaptan neben anderen den 8-gliedrigen Complex des Hexamethylendisulfids erhalten, während die Existenz eines Derivats des Dimethylendisulfids



schon vor längerer Zeit von W. Autenrieth[2]) festgestellt worden war. Aus der jüngst von W. Autenrieth und W. Hennings[3]) veröffentlichten Untersuchung geht hervor, dass selbst ein 10-gliedriger Sulfidring existenzfähig ist, wie die Bildung des „Duplo-o-xylylensulfids“



[1]) Ber. 32, 1375 (1899). [2]) Das. 20, 373 (1887).
[3]) Ber. 35, 1388 (1902).

bei der Darstellung des o-Xylylenmercaptans erkennen lässt. Nach Kötz und Sevin[1]) sollen sogar hochmolekulare Ringcomplexe bis zu 42-gliedrigen aus den verschiedenen Xylylenmercaptanen entstehen können, jedoch sind die fraglichen Verbindungen bisher nur in amorpher Form vorhanden und harren noch einer eingehenderen Untersuchung.

Das Ergebniss der nachfolgenden Versuche zeigt jedenfalls insofern Uebereinstimmung mit den Erfahrungen anderer Forscher, als nur 5, 6- und — neuerdings[2]) auch — 7-gliedrige Kohlenstoffschwefelringe in grösserer Anzahl erhalten worden sind und im Allgemeinen nur diese Ringe sich leicht zu bilden scheinen, eine weitere Bestätigung der bekannten, auf dem Gebiet der Kohlenstoffringe wie der heterocyklischen Verbindungen allgemein beobachteten Regel.

Experimentelles.

Phenyldithiocarbazinsäure und Methylenjodid.

Phenyldithiocarbazinsaures Kali wurde in verdünnter alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Methylenjodid zusammengebracht und nach Verlauf einer Stunde das Reactionsprodukt unter guter Kühlung mittels Wasser gefällt. Die Substanz wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in glänzenden, wasserhellen, derben Kryställchen erhalten, die bei 167° unter Aufschäumen schmolzen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, Benzol und Chloroform. Der Körper erwies sich durch seine saure Natur — er wird von verdünnter Natronlauge aufgenommen — wie die Analyse als der

Methylenester der Phenyldithiocarbazinsäure,

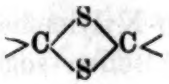
$$C_6H_5NH.NH.CSS.CH_2.SSC.NH.NHC_6H_5.$$

In Uebereinstimmung mit den Beobachtungen Husemann's (l. c.) bei der Trithiokohlensäure bildet sich also der Complex

---

[1]) Dies. Journ. [2] **64**, 518 (1901); daselbst auch weitere Litteraturnachweise.

[2]) Vgl. die citirte Abhandlung von Autenrieth u. Hennings.

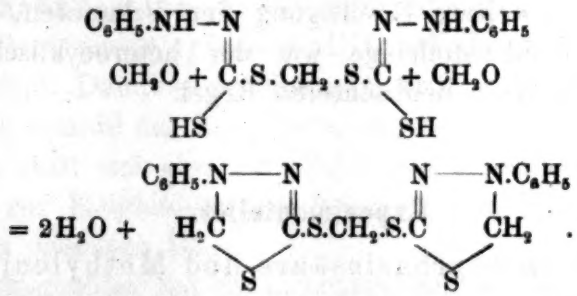


hier nicht.

0,1393 Grm. Subst. gaben 18,6 Ccm. N bei 24° und 742 Mm. B.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4S_4$:	Gefunden:
N	14,73	14,60 %.

Ein Beweis für die Richtigkeit der angeführten Constitution liegt ferner in dem Verhalten gegen Formaldehyd, mit dem der Ester gleich andern Dithiocarbazinsäureestern[1]) zu einem Derivat des Thiobiazolins zusammentritt, entsprechend der Gleichung



Wird der Phenyldithiocarbazinsäuremethylenester in concentrirter alkoholischer Lösung mit überschüssigem Formaldehyd (40procent. Lösung) ca. $^1/_2$ Stunde lang gekocht, so schiesst das Condensationsprodukt beim Erkalten der Flüssigkeit in farblosen, derben Kryställchen an, die von Alkohol und Aether schwer, von Chloroform und siedendem Benzol leicht aufgenommen werden. Die Substanz krystallisirt am besten aus Chloroform-Alkohol und zwar in glänzenden, langgestreckten Blättchen, die bei 123°—124° schmelzen.

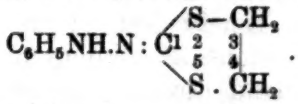
Die neue Verbindung, die als Methylenester des Phenylthiobiazolinthiols anzusprechen ist, zeigt keine sauren Eigenschaften mehr, wird aber von siedender Natronlauge unter Spaltung in die Componenten gelöst.

0,1594 Grm. Subst. gaben 0,2935 Grm. CO_2 und 0,0642 Grm. H_2O.
0,1124 Grm. Subst. gaben 13,9 Ccm. bei 19° und 731 Mm. B.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4S_4$:	Gefunden:
C	50,5	50,22 %
H	3,96	4,47 „
N	13,86	13,66 „.

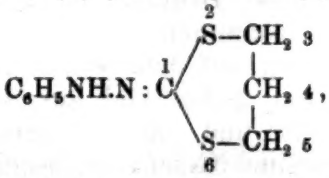
[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **60**, 25 u. 187.

Phenylhydrazon des cyklischen Aethylenesters, (Pentendisulfen-(2,5)-trihydren-(1,3,4)-on-1.[1])



Diese Verbindung ist schon vor längerer Zeit[2]) aus phenyldithiocarbazinsaurem Kali und Aethylenbromid erhalten worden. Bezüglich der Darstellung sei hier nachgetragen, dass die Componenten in alkoholischer Lösung bereits bei gewöhnlicher Temperatur ganz glatt mit einander reagiren und der Ester bei entsprechender Concentration der Flüssigkeit nach kurzer Zeit nahezu rein und frei von gefärbten Bestandtheilen auskrystallisirt. — Herr Dr. M. M. Richter macht uns dankenswerther Weise darauf aufmerksam, dass dieselbe Verbindung bereits von A. Miolati[3]) auf anderem Wege gewonnen worden ist. Da die Angaben Miolati's über die Eigenschaften des als Phenylhydrazon des Methenäthendisulfids beschriebenen Körpers nicht ganz mit den früher von dem Einen von uns mitgetheilten Beobachtungen übereinstimmen, so wurde die Verbindung nochmals zum Vergleich nach beiden Methoden dargestellt. Wir haben dabei die Identität der erhaltenen Produkte feststellen können; der Körper bildet, zweimal aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende, farblose, flache Nadeln, die bei 92° schmelzen und die früher angegebene Löslichkeit zeigen; entgegen der Angabe Miolati's ist die Substanz also in Aether leicht löslich.

Phenylhydrazon des cyklischen Trimethylenäthers, (Hexendisulfen-(2,6)-tetrahydren-(1,3,4,5)-on-1)



aus phenyldithiocarbazinsaurem Kali und Trimethylenbromid. Aus der verdünnt alkoholischen Lösung der Componenten (molekulare Mengen) schied sich nach ca. zweistündigem Stehen

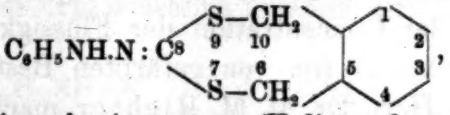
[1]) Nach M. M. Richter, Ber. **29**, 586.
[2]) Ber. **27**, 2516 (1894); vgl. ferner dies. Journ. [2] **61**, 344.
[3]) Ann. Chem. **262**, 74 (1891).

ein hellgelbes Oel aus, das durch starke Abkühlung zum Erstarren gebracht werden konnte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man wasserhelle Säulen, deren Schmelzpunkt bei 76° liegt. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und schwer in Gasolin. Saure Eigenschaften sind nicht vorhanden.

0,1886 Grm. Subst. gaben 21,4 Ccm. N bei 24° und 741 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2S_2$:	Gefunden:
N	12,50	12,39 %.

Phenylhydrazon des cyklischen o-Xylylenäthers, (Heptenhexon-disulfen-(7,9)-trihydren-(6,8,10)-on-8)



aus phenyldithiocarbazinsaurem Kali und o-Xylylenbromid. Fügt man zur Lösung des Kaliumsalzes in verdünntem Alkohol o-Xylylenbromid (1 Mol.), so giebt sich der Beginn der Reaction nach wenigen Minuten durch Trübung der Flüssigkeit zu erkennen und bald beginnt der entstandene Ester sich krystallinisch abzuscheiden. Aus Benzol erhält man Haufwerke von derben Kryställchen, die bei 202° zu einem braungelben Oel schmelzen. Die Substanz wird von Aether und Alkohol schwer aufgenommen, etwas leichter von siedendem Benzol und Chloroform; gegen Säure und Alkali erwies sie sich indifferent.

0,1918 Grm. Subst. gaben 17,6 Ccm. N bei 24° und 740 Mm. B.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2S_2$:	Gefunden:
N	9,79	10,01 %.

Phenyldithiocarbazinsäure und Pentamethylenbromid.

Da ein orientirender Vorversuch zeigte, dass der aus dem Kaliumsalz der Carbazinsäure und dem Alkylenbromid resultirende Körper saurer Natur, also ein normaler Ester der Säure ist, so wurde das Bromid mit 2 Mol. Kaliumsalz in verdünntem Alkohol zusammengebracht und die Lösung bis zur beginnenden Trübung auf dem Wasserbad gelinde erwärmt. Beim Erkalten fiel ein gelbes Oel aus, während die Lösung sich bald dunkel färbte und nach längerer Zeit zu Büscheln vereinigte, mikrokrystalline Nädelchen abschied. Beide Produkte waren in Natronlauge löslich, erwiesen sich aber als bromhaltig; vermuthlich bildet sich als Nebenprodukt, indem nur ein Bromatom in Reaction tritt, der Brompentylester der Carbazinsäure. Die bromhaltigen Bestandtheile konnten in der unten beschriebenen Weise entfernt werden.

Bei einem zweiten Versuch wurde das Reactionsprodukt gleich durch Zusatz von Wasser vollständig gefällt, das nieder-

fallende Oel mit Aether aufgenommen, und der ätherischen Lösung die sauren Bestandtheile durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen. Die gelbrothe alkalische Lösung wird beim Ansäuern grün, zugleich fällt eine zähe schwarze Masse nieder, die von warmem Benzol mit dunkelgrüner Farbe gelöst wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein grünliches, sehr leichtes, lockeres Pulver ab, das beim nochmaligen Umkrystallisiren aus Benzol-Gasolin fast farblos wird; es löst sich glatt in Natronlauge mit röthlicher Farbe, giebt aber noch schwache Bromreaction und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Mit Hülfe von Methylalkohol gelang es dann, den Körper rein und einheitlich zu erhalten. Lässt man die methylalkoholische Lösung in einer Schale verdunsten, so setzt sich an den oberen Wandungen des Gefässes eine Krystallkruste ab, während beim völligen Verdunsten des Lösungsmittels am Boden ein dunkler, harziger Rückstand bleibt. Die Krystallmasse wird durch Waschen mit wenig Aether fast farblos und ist einheitlicher Natur; sie kann nun aus verdünntem Alkohol-Aether umkrystallisirt werden, wobei man zu Büscheln vereinigte Nadeln erhält, die allerdings wieder mehr oder weniger bräunlich gefärbt erscheinen. Die Substanz ist ziemlich empfindlicher Natur, was in Anbetracht der Constitution der Verbindung nicht auffallen kann.

Der so gereinigte Körper schmilzt bei 140°—141°, ist leicht löslich erst in siedendem Alkohol, ziemlich schwer in Aether, Benzol und Chloroform und stellt seinem Verhalten und der Analyse gemäss den

Pentamethylenester der Phenyldithiocarbazinsäure

$$C_6H_5NH.NHCSS.(CH_2)_5.SSC.NH.NHC_6H_5$$

dar.

0,1014 Grm. Subst. gaben 11,4 Ccm. bei 16° und 750 Mm. B.

	Berechnet für $C_{19}H_{24}N_4S_4$:	Gefunden:
N	12,84	12,93 %.

Untersuchungen über die Reactionsfähigkeit der Alkyloxysäuren;

von

R. von Walther.

(Vorläufige Mittheilung.)

Der Aethoxyessigester bildet sich bei der Veresterung der Aethoxyessigsäure, die nach Heintz aus chloressigsaurem

Natron und Natriumäthylat gewonnen werden kann. Nach Henry resultirt der Ester auch aus der Einwirkung von chloressigsaurem Aethyl und Natriumäthylat.

Lässt man in kleineren Ansätzen alkoholische Aethylatlösung auf eine gleiche Lösung von Chloressigester wirken, so erhält man häufig die Ausfällung einer in glänzenden Blättchen krystallisirenden Natriumverbindung und erst im Einschlussrohr ergiebt sich bei circa 150° eine Umsetzung unter Bildung von Chlornatrium. Der isolirte Ester scheint nicht einheitlicher Natur zu sein, möglicher Weise liegt eine Mischung des Aethoxyesters mit Diäthoxyacetessigester und Aethoxychloracetessigester vor. In grösseren Ansätzen verläuft die Umsetzung anfangs ziemlich energisch, doch muss auch hier die Reaction durch weiteres Erhitzen vervollständigt werden. Mit Natriummethylat entsteht noch sicherer und schneller als mit dem Aethylat eine sich in irisirenden Blättchen absetzende Natriumverbindung. Aehnliche Verhältnisse können bei der Einwirkung von Cl-Acetamid auf Natriumalkoholat beobachtet werden, doch ergiebt sich hier das erwartete Aethoxyacetamid $CH_3CH_2OCH_2.CONH_2$ in schönen Prismen vom Schmelzp. 80° in befriedigender Ausbeute. Aehnlich glatt verläuft die Umsetzung mit anderen Alkylaten, es sei nur noch erwähnt das 1-Methoxy-phenoxylessigsäureamid $C_6H_4(OCH_3)OCH_2CONH_2$, welches aus Guajacol-Natrium entsteht. Es bildet Nadeln vom Schmelzp. 138° und ist identisch mit dem aus dem 1-Methoxy-phenoxylessigester und Ammoniak hervorgehenden Amid. Dieser Ester wird aus der freien Säure in der üblichen Veresterungsweise gewonnen.

Die so erhaltenen Alkyl- und namentlich Aryloxysäureester können mit ausgezeichnetem Erfolg Condensationsversuchen mittels Natriumäthylats unterworfen werden. Es resultirt z. B. aus Phenoxylessigester und Benzylcyanid ziemlich hochprocentig Phenoxacetylbenzylcyanid, $C_6H_5O.CH_2.CO.CH.(CN).C_6H_5$, in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 125°, welches selbst wieder von hervorragender Umsetzungsfähigkeit ist. Mit Acetophenon ist das β-Diketon α-Phenoxyl-γ-benzoylaceton $C_6H_5OCH_2CO.CH_2COC_6H_5$ in weissen Blättchen erhältlich. Die chemische Natur der Aryloxyradicale macht sich bei diesen Umsetzungen und in den erzielten neuen Verbindungen vortheilhaft geltend. Dass die Activität der erhaltenen Ketone ziemlich ausgeprägt ist, erkennt man daran, dass sich selbst Anthranilsäure noch glatt damit condensirt.

Dresden, im März 1902.

Zur Kenntniss der Reaction zwischen Chloralhydrat und Alkali;

von

W. Böttger und A. Kötz.

Einleitung.

Bei Beginn dieser Untersuchung bestand ursprünglich die Absicht, die Gesetzmässigkeiten für einige analoge Reactionen, wie die Bildung von Benzil- resp. Isatinsäure aus Benzil resp. Isatin und Alkalihydroxyd zu ermitteln. Die Frage, die wir zunächst zu beantworten wünschten, war die nach der Beziehung zwischen der Concentration des Hydroxylions und der Geschwindigkeit des Vorgangs. Die Vorversuche, die wir zunächst mit Benzil, und zwar wegen der geringen Löslichkeit desselben in alkoholischer Lösung vornahmen, ergaben jedoch einen nicht klar übersehbaren Verlauf, sodass wir uns dem Studium des einfacheren Falles, der Wechselwirkung zwischen Chloralhydrat und Alkali unter Bildung von Chloroform und Formiat zugewendet haben.

Für diese Reaction bestehen nach den Untersuchungen von Reicher[1]) unaufgeklärte Unbestimmtheiten[2]) über die Ordnung der Reaction, welche vermuthen lassen, dass es sich hierbei um Vorgänge secundärer Natur handelt. Der Aufklärung dieser Verhältnisse haben wir uns unterzogen, und im Nachstehenden soll über die oder wenigstens einen der maassgebenden Gründe für die Abweichungen von dem einfachen Reactionsschema berichtet werden.

---

[1]) L. Th. Reicher, Rec. Pays-Bas, 4, 347, 1885; nach Maandbl. v. Naturw. 12, 78 (1885).

[2]) W. Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie, 2. Bd., II, 242.

Versuche.

Die hier mitgetheilten Versuche wurden bei 25° ausgeführt; von der Angabe anderer Versuche, die bei 6° gemacht wurden, und die mehr einen orientirenden Charakter hatten, soll hier abgesehen werden, weil sie kein wesentlich anderes Bild zeigten wie jene. — Ueber die Ausführung der Versuche selbst ist zu bemerken, dass eine Lösung von Chloralhydrat von bekannter Concentration mit der Lösung einer bekannten Menge von NaOH, welche die gleiche Temperatur wie erstere hatte, vermischt wurde. (Die im Gefässe bleibende Menge der Natronlauge wurde durch Titration bestimmt und die entsprechende Correktur angebracht.) Da somit das Gesammtvolum, das Volum und die Concentration der alkalischen Lösung bekannt waren, konnte der Anfangstiter berechnet werden, der wegen der raschen Umsetzung direct nicht bestimmt werden konnte.

Die Berechnung ist natürlich unter der Voraussetzung durchgeführt worden, dass sich mit der Vermischung nicht erhebliche Volumänderungen abspielen, welche die Genauigkeit des Anfangstiter wesentlich beeinflussen könnten. Uebrigens wird sich zeigen, dass bei der starken Abweichung der Constanten an ein Zurückführen auf derartige Unsicherheiten nicht zu denken ist. Durch einen Versuch, bei welchem das Alkali nicht zur Lösung des Chloralhydrats, sondern zu einem abgemessenen Volum Wasser gegeben wurde, überzeugten wir uns, dass der berechnete Titer mit dem thatsächlich gefundenen gut übereinstimmte.

Ueber die Zeitbestimmung ist zu erwähnen, dass die Vermischung in 10 bis 15 Secunden ausgeführt wurde. Als Anfangspunkt wurde der Zeitpunkt gewählt, welcher um die Hälfte dieses Intervalles hinter dem des Beginnes der Mischung lag. Die Unsicherheit der Feststellung der Anfangszeit beträgt wohl im höchsten Falle 5 Secunden. Die Zeiten, zu welcher bestimmte Proben entnommen wurden, konnten bequem durch Verwendung einer Pipette von bekannter Ausflusszeit ermittelt werden. Als der zu einer bestimmten Umsetzung gehörige Zeitpunkt wurde der um die halbe Ausflusszeit vermehrte Anfangswerth des Aus-

flusses gewählt. Die Unsicherheit der Anfangszeit tritt übrigens bei Zeiträumen über 5 Minuten zurück.

Die entnommenen Proben wurden in gemessene Volume Salzsäure von bekannter Stärke entleert und darauf der Ueberschuss der Säure mit kohlensäurefreier Natronlauge unter Benutzung von Phenolphtalein als Indicator bestimmt. Zur Herstellung der Chloralhydratlösungen wurde Leitfähigkeitswasser benutzt und ausserdem wurde zur Einschränkung der Absorption der Kohlensäure auf raschen Verschluss der Gefässe Gewicht gelegt. Für die nicht umgesetzte Menge Chloralhydrat müsste eine Correctur in dem Sinne angebracht werden, dass die bei der Titration mit Alkali gefundene Säure um einen gewissen Betrag zu vergrössern ist, da Chloralhydrat wie eine ganz schwache Säure wirkt und demgemäss eine bestimmte, wenn auch kleine Menge Alkali neutralisirt. Die hierfür anzubringende Correctur ergab sich aus Titrationen von Chloralhydratlösungen von bestimmtem Gehalt zu 0,90 Cm.³ einer $^1/_{27,95}$ NaOH für 20 Cm.³ einer 0,17 n-Lösung von Chloralhydrat. Die Titrationen sind, solange nennenswerthe Ueberschüsse von Chloralhydrat vorhanden sind, ausserdem mit einer durch die schwach saure Natur dieses Stoffes bedingten Unsicherheit behaftet. Aus dem Angeführten ergiebt sich, dass die Versuchsfehler besonders in den ersten Stadien einer Reihe ziemlich gross sein müssen.

Es sollen nun zunächst zwei Parallelversuche angeführt werden, die dazu benutzt wurden, die Anwendbarkeit eines der Reactionsgesetze auf diesen Vorgang zu prüfen. Die Bedeutung der Zahlen in den einzelnen Columnen ist ohne weiteres zu erkennen. In Tabelle 1a steht unter $A-x$ resp. $B-x$ die zu verschiedenen Zeiten in 22,72 Cm.³ des Reactionsgemisches vorhandene Menge NaOH resp. Chloralhydrat, ausgedrückt in Cm.³ $^1/_{22,08}$ äquivalent-normaler Lösungen. In Tabelle 1b sind die Mengen angegeben, die in 20,02 Cm.³ enthalten sind.

Tabelle 1a.

Angewendete Menge Chloralhydrat 0,8422 Grm. in 299,3 Cm.³
Angewendete Menge OH 0,08923 Grm. in 299,3 Cm.³

Verhältniss in Verbindungsgewichten $\frac{NaOH}{CCl_3 . CO_2H_2} : \frac{1}{0,970}$.

	Min.	$A-x$	$B-x$	K_1	K_2
1.	0	7,75	7,52	—	—
2.	1	6,21	5,98	0,229	14,6
3.	2,5	4,73	4,50	0,205	15,0
4.	4,7	3,50	3,27	0,175	16,2
5.	11,7	1,54	1,31	0,149	21,5
6.	19,7	1,18	0,95	0,105	18,2
7.	31	0,77	0,54	0,085	20,1
8.	59	0,46	0,23	—	21,5
9.	210	0,13	—	—	—
10.	∞	0,04	—	—	—.

Tabelle 1b.

Angewandte Menge Chloralhydrat 0,8422 Grm. in 299,5 Cm.³
Angewandte Menge OH 0,08923 Grm. in 299,5 Cm.³

Verhältniss in Verbindungsgewichten $\frac{NaOH}{CCl_3 . CO_2H_3} = \frac{1}{0{,}970}$.

	Min.	$A-x$	$B-x$	K_1	K_2
1.	0	8,80	8,54	—	—
2.	1	7,26	7,00	0,199	12,5
3.	4,7	4,00	3,74	0,174	15,1
4.	11	2,21	1,95	0,134	16,7
5.	17,3	1,47	1,21	0,113	18,4
6.	29,7	0,90	0,64	0,087	20,1
7.	59	0,51	0,25	—	29,2
8.	102	0,28	0,02	—	—
9.	262	0,13	—	—	—
10.	∞	0,05	—	—	—.

Zur Berechnung der unter K_1 angegebenen Werthe dienten die Zahlen unter $B-x$. Die Constanten zweiter Ordnung sind mit Benutzung der von Reicher angewendeten Formel[1]) berechnet worden.

Ein Vergleich mit den Reicher'schen Zahlen ergiebt eine viel stärkere Abweichung der Werthe unter K_1 und K_2. Unbestreitbar ist jedenfalls, dass diese Reaction eben kein „ausgezeichneter" Fall einer chemischen Umsetzung ist, die nach einem einfachen Schema verläuft. Dass der Gang der Werthe so viel grösser ist als bei Reicher, ist vermuthlich nicht sowohl auf grössere, durch den raschen Verlauf bei höherer Temperatur bedingte Versuchsfehler zurückzuführen, als vielmehr auf eine mit steigender Temperatur stärker hervortretende Störung des

[1]) Ostwald, Lehrb. 2, II, 218; Ann. Chem. 228, 257 (1885).

Vorganges. Ein weiterer Anhaltspunkt dafür wird sich aus dem weiter unten Mitgetheilten über den Einfluss des Verhältnisses von Alkali und Chloralhydrat auf die Temperatur und die Störungen des Vorgangs ergeben.

Um einen Einblick in die störenden Verhältnisse zu bekommen, sind wir in zwei verschiedenen Richtungen an die Prüfung der Frage herangetreten. Wir haben sowohl das Princip, welches der Methode der Isolirung[1]) zu Grunde liegt, wie die Bestimmung von n mit Hülfe der Differential- und der Integralformel (S. 490) auf diese Reaction angewendet.[2])

Wir gingen speziell von der Erwägung aus, dass sich, wenn an der Reaction nur je ein Verbindungsgewicht der beiden fraglichen Stoffe betheiligt ist, der Einfluss der einzelnen Stoffe durch symmetrische Aenderung der Anfangsconcentration des einen, bei Constanz der des anderen, sodass sich bei Ausschluss von Nebenreactionen die gleiche Menge Chloroform gebildet haben würde, am deutlichsten zeigen würde. Setzen sich z. B. die Stoffe A, B nach dem Schema:

$$A + B = C + D$$

um, wobei

$$\frac{dx}{dt} = f(C_A, C_B)$$

ist, so wird man unter Ausschliessung von Nebenreactionen erwarten dürfen, dass die Anfangsgeschwindigkeit bei symmetrischer Veränderung von C_A resp. C_B in gleicher Weise verändert wird. Deshalb wird man aus den Abweichungen von dieser Forderung darauf schliessen müssen, dass 1. A oder B sich als positiver oder negativer Katalysator bethätigen kann, oder 2. dass A oder B mit dem Lösungsmittel oder mit den entstehenden Stoffen reagirt oder 3. dass die Anfangsgeschwindigkeit nicht eine Function der analytischen Concentration, sondern eines Veränderungs- (Polymerisations- oder Dissociations-)produktes ist.

Wegen der näheren Verhältnisse, die stattfinden, wenn es sich um Fälle mit Nebenreactionen oder um katalystische Reactionen handelt, verweisen wir auf die Ausführungen von

---

[1]) Ostwald, Lehrb. 2, II, 238.
[2]) van't Hoff, Études, S. 87.

Prof. Ostwald.[1]) Eine unsymmetrische Beeinflussung der Anfangsgeschwindigkeit wird wegen der angedeuteten Veränderung sehr häufig eintreten. Jedenfalls ist aber zu erwarten, dass trotzdem eine Erhöhung der Concentration eines der Stoffe eine Vergrösserung der Geschwindigkeit bewirken muss. Ist das Gegentheil der Fall, so muss man daraus schliessen, dass eine „Verminderung" der Concentrationen der an der Umsetzung activ betheiligten Ionen oder Stoffe stattgefunden hat. Dass dies wohl möglich ist, ergiebt sich aus den unter diesen Gesichtspunkten angestellten Versuchen, die zunächst mitgetheilt werden sollen.

Ueber die Tabellen ist etwa nur zu erwähnen, dass unter „Titer" die Zahl der zur Neutralisation der unverbrauchten NaOH nöthigen cm³ Säure angegeben sind. Daraus ergiebt sich mit Berücksichtigung des Neutralisationswerthes des Chloralhydrats der corrigirte Werth x, welcher der Umsetzung entspricht, in Cm.³ der benutzten Säure.

Tabelle 2.

Angewandte Menge Chloralhydrat 0,8920 Grm. in 299,4 Cm.³
Angewandte Menge OH 0,09379 Grm. in 299,4 Cm.³

Verhältniss in Verbindungsgewichten $\frac{NaOH}{CCl_3CO_2H_3} = 1{,}083.$

Berechneter Anfangstiter 10,31, Endtiter 0,79; $a = 10{,}31 - 0{,}79 = 9{,}52.$

Nr.	t	Titer	x corrig.	x/a
1.	1,1	7,77	2,47	0,26
2.	2,5	5,48	5,79	0,61
3.	4,5	4,03	6,25	0,66
4.	6,0	3,16	7,13	0,75
5.	7,5	2,64	7,65	0,80
6.	13,0	1,56	8,74	0,92
7.	17,7	1,15	9,16	0,96
8.	23,7	0,89	9,42	0,99
9.	54	0,51	9,80	1,03
10.	533	0,40	9,91	1,04.

Tabelle 3a.

Angewendete Menge Chloralhydrat 1,6840 Grm. in 299,4 Cm.³
Angewendete Menge OH 0,08932 Grm. in 299,4 Cm.³

---

[1]) W. Ostwald, Lehrb. der allg. Chemie 2, II, S. 249—263.

Verhältniss in Verbindungsgewichten: $\frac{NaOH}{CCl_3CO_2H_3} : \frac{1,00}{1,94}$.

Berechneter Anfangstiter 8,80. $a = 8,80$.

Nr.	t	Titer	x corrig.	x/a
1.	1,0	7,58	1,03	0,12
2.	20	5,07	3,57	0,41
3.	58	2,54	6,13	0,70
4.	89	7,65	7,03	0,80
5.	1030	−0,18	8,88	1,01.

Tabelle 3b.

Parallelversuch.

1.	0,8	8,20	0,41	0,05
2.	14,0	5,92	2,71	0,31
3.	29,3	4,28	4,37	0,50
4.	49,0	3,09	5,57	0,63
5.	85	1,98	6,70	0,76
6.	195	0,46	8,23	0,94
7.	335	0,10	8,60	0,98
8.	1338	−0,12	8,82	1,00.

Tabelle 4.

Angewendete Menge Chloralhydrat 3,368 Grm. in 299,4 Cm.³
Angewendete Menge OH 0,08932 Grm. in 299,4 Cm.³

Verhältniss in Verbindungsgewichten: $\frac{NaOH}{CCl_3CO_2H_3} = \frac{1}{3,88}$.

Anfangstiter = 8,80 = a.

Nr.	t	Titer	x corrig.	x/a
1.	1	8,18	0,23	0,03
2.	15	6,58	1,85	0,21
3.	34,5	4,90	3,54	0,40
4.	53	3,94	4,82	0,51
5.	100	2,62	5,78	0,66
6.	260	0,10	8,40	0,96
7.	419	−0,24	8,74	0,99
8.	1319	−0,42	8,92	1,01.

Tabelle 5a.

Angewendete Menge Chloralhydrat 8,420 Grm. in 299,5 Cm.³
Angewendete Menge OH 0,08923 Grm. in 299,5 Cm.³

Verhältniss in Verbindungsgewichten: $\frac{NaOH}{CCl_3 . CO_2H_3} = \frac{1}{9,7}$.

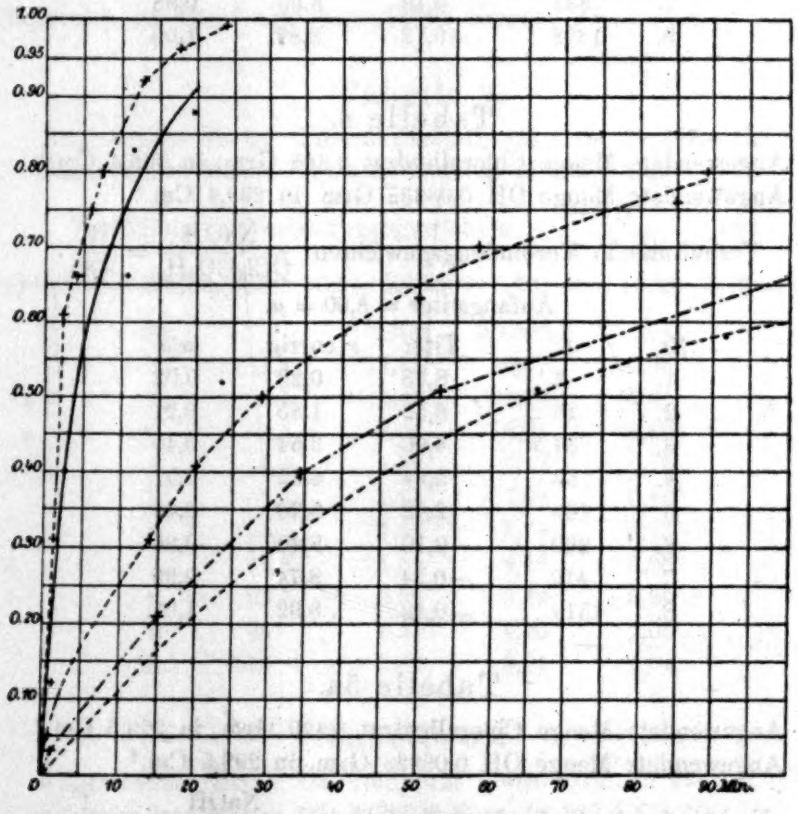
Anfangstiter 8,67 Cm.³

Nr.	t	Titer	x corrig.	x/a
1.	1,3	7,77	0,09	0,01
2.	15,0	6,32	1,47	0,17
3.	31,5	5,45	2,35	0,27
4.	61,0	3,66	4,16	0,48
5.	170	0,91	6,94	0,80
6.	335	−0,13	8,02	0,98
7.	1244	−0,52	8,39	0,97
8.	3102	−0,70	8,57	0,99.

Tabelle 5b.

1.	1	7,30	0,49	0,06
2.	5,5	6,97	0,82	0,09
3.	66	3,41	4,42	0,51
4.	133	1,90	5,95	0,69
5.	1093	−0,90	8,77	1,01
6.	1528	−0,89	8,76	1,01.

Trägt man diese Werthe in der üblichen Weise in ein Coordinatensystem, wie nachfolgende Figur zeigt, ein und er-



mittelt man die Zeiten, in denen die Hälfte der Umsetzung stattfindet, so ergiebt sich folgende Tabelle:

Tabelle 6.

Normalität am Anfange NaOH	$CCl_3CO_2H_3$	Verhältniss NaOH : $CCl_3.CO_2H_3$	Zeit für die ½ Umsetzung	Verb.-Gew. $CCl_3CO_2H_3$ auf 1 NaOH
1. 0,0184	0,0170	1,08 : 1	2′	0,926
2. 0,0175	0,0170	1,03 : 1	4′	0,97
3. 0,0175	0,0340	1,0 : 1,94	29′	1,94
4. 0,0175	0,0680	1,0 : 3,88	53′	3,88
5. 0,0175	0,1701	1 : 9,70	65′	9,70

Die Mengen Chloralhydrat in Verbindungsgewichten, die auf 1 NaOH kommen, stehen im Verhältniss:

1 : 1,05 : 2,10 : 4,19 : 10,5,

Die zur halben Umsetzung nöthigen Zeiten im Verhältniss:

1 : 2 : 14,5 : 26,5 : 32,5.

Die Discussion dieser Ergebnisse wird nach Mittheilung der anderen Versuche erfolgen. Hier soll nur schon auf den bemerkenswerthen Unterschied hingewiessen werden, den nach Tabelle 6 einerseits die Aenderung der Concentration des Alkalis, andererseits die des Chloralhydrats bedingt.

Diesen Ergebnissen ist noch die Beobachtung anzuschliessen, dass eine sehr concentrirte Lösung von Chloralhydrat, wenn sie nur mit soviel Alkali versetzt ist, dass sie Phenolphtaleïn schwach rosa färbt, nur sehr träge Chloroform bildet. Dagegen tritt eine andere Umsetzung ein, mit der Bildung von Chlorion verbunden ist, während gleichzeitig die Lösung saure Reaction annimmt. Dieselbe Reaction, auf die noch weiter unten zurückzukommen ist, spielt sich auch in verdünnten Lösungen, wenn Chloralhydrat im Ueberschusse ist, in bemerklichem Betrage ab.

Durch dieselbe erklärt sich ferner die Bedeutung der negativen Werthe in der dritten Columne der Tabelle 3—5. Es soll damit gesagt werden, dass nicht nur kein Alkali mehr vorhanden war, sondern dass sich eine entsprechende Menge Säure gebildet hatte. — Diese Beobachtung deutet zugleich auch auf einen die Genauigkeit jener Versuche beeinträchtigenden Mangel. Denn die relative Umsetzung wurde unter der Voraussetzung berechnet, dass der Verbrauch von Chloralhydrat

und Alkali nur nach dem bekannten Schema stattfindet. Da dies nicht der Fall ist, stellen die Versuche richtiger den Verlauf des Gesammt-Alkaliverbrauchs dar. Allerdings ist besonders für den Anfang der Alkaliverbrauch ein Mass der Chloroformbildung, doch ist dieser Umstand bei Ueberschuss an Chloralhydrat im späteren Verlauf bei diesen und ähnlichen Versuchen störend.

Versuche zur Bestimmung von *n*.

Diese Versuche wurden mit Lösungen ausgeführt, welche äquivalente Mengen von NaOH und $CCl_3.CO_2H_3$ enthielten. Es wurde bei jedem Versuche die Concentrationsänderung des Alkalis nach zwei Zeiten bestimmt. Die erhaltenen Werthe sind für die 0,01716 *n*-Lösung:

Tabelle 7.

$$-\frac{dc_1}{dt} = 0{,}0258; \qquad -\frac{dc_2}{dt} = -0{,}0170.$$

$t = 1\frac{1}{4}'$, C (mittl. Conc.) 8,42; $t = 3\frac{1}{2}'$, $C = 7{,}58$.

Für die 0,00858-*n*-Lösung wurde gefunden:

$$-\frac{dc_1'}{dt} = 0{,}0087; \qquad -\frac{dc_2'}{dt} = 0{,}0062.$$

$t = 1\frac{1}{4}'$, $C = 4{,}88$; $t = 3\frac{1}{2}'$, $C = 4{,}04$.

$n_1 = 1{,}67$; $n_2 = 1{,}60$.

Ein Parallelversuch ergab analog:

$$-\frac{dc_1}{dt} = 0{,}0188; \qquad -\frac{dc_2}{dt} = 0{,}0144.$$

$t = 1'$, $C = 8{,}48$; $t = 2'$, $C = 7{,}98$,

respective:

$$-\frac{dc_1'}{dt} = 0{,}0064; \qquad -\frac{dc_2'}{dt} = 0{,}0055.$$

$t = 1'$, $C = 4{,}39$; $t = 2'$, $C = 4{,}17$.

$n_1 = 1{,}70$; $n = 1{,}41$.

Versuche nach dem Ostwald'schen Princip.[1])

Ferner wurde auch die Beziehung zwischen den Zeiten gleicher relativer Umsetzung und den Geschwindigkeitsfactoren resp. den Concentrationen zur Entscheidung über die Frage

[1]) Ostwald, Lehrb. 2, II, 285; Z. f. physik. Chem. 2, 134 (1888) und Noyes, Z. f. physik. Ch. 19, 604 (1896).

herangezogen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Bedeutung der einzelnen Columnen ergiebt sich aus den Ueberschriften.

Tabelle 8.

	Normalität NaOH	Normalität $CCl_3.CO_2H_3$	Verhälniss $\frac{NaOH}{CCl_3.CO_2H_3}$	Zeit in Sek.	Bruchtheil d. Umsetzung	$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{t_2}{t_1}$
I.	1. 0,01716	0,01716	$\frac{1}{1}$	107″	0,25	$\frac{2}{1}$	$\frac{1,77}{1}$
	2. 0,00858	0,00858	$\frac{1}{1}$	189″*	0,25		
II.	1. 0,01716	0,01716	$\frac{1}{1}$	94″	0,25	$\frac{2}{1}$	$\frac{1,44}{1}$
	2. 0,00858	0,00858	$\frac{1}{1}$	135″	0,25		
III.	1. 0,01716	0,03432	$\frac{1}{2}$	598″	0,20	$\frac{2}{1}$	$\frac{0,96}{1}$
	2. 0,00858	0,01716	$\frac{1}{2}$	575″	0,20		
IV.	1. 0,01802	0,01716	$\frac{1,05}{1}$	63″	0,25	$\frac{2}{1}$	$\frac{1,81}{1}$
	2. 0,00901	0,00858	$\frac{1,05}{1}$	112″	0,25		

Die ziemlich ausgesprochene Abweichung der beiden Parallelversuche I und II dürfte auf eine grössere Unsicherheit des mit einem Stern versehenen Werthes zurückzuführen sein.

Discussion.

Das Resultat der Beobachtungen ist demnach, dass mit überwiegender Anfangsconcentration des Alkalis die Reaction einen bimolekularen Charakter annimmt. Dagegen ist bei Ueberschuss von Chloralhydrat der monomolekulare Charakter erkennbar. Gleichzeitig treten damit besonders in den späteren Stadien des Verlaufs erhebliche Störungen (Bildung von Chlorion) auf. Bei äquivalenten Mengen ist weder der eine noch der andere Fall rein ausgeprägt, sondern es handelt sich anscheinend um mehrere neben einander verlaufende Vorgänge.

Der Uebergang zu einer monomolekularen Reaction bei

Erhöhung der Concentration des Chloralhydrats ist jedoch nicht als eine Bestätigung des Erfolges anzusehen, den die Erhöhung der Concentration des einen Bestandtheils im allgemeinen hat.[1]) Dagegen spricht hier schon die in Tabelle 6 angegebene Verlangsamung. Die unverkennbare Abnahme der Geschwindigkeit des Alkaliverbrauchs mit der Vergrösserung der Anfangsconcentration des Chloralhydrats, die auf eine gegebene Concentration Alkali kommt, deutet darauf hin, dass die Concentration der actuellen Stoffe durch die Vermehrung der potentiellen[2]) Concentration der Natronlauge eine Verminderung erfährt. Durch die bereits angeführte Thatsache[3]), dass Chloralhydrat sich wie eine sehr schwache Säure verhält und Alkali bis zu gewissem Betrage neutralisirt, wodurch also Verminderung der Concentration des Hydroxylions und Vermehrung der des Chloralhydrations stattfindet, wird die Annahme gestützt, dass das in erster Stufe sich bildende Chloralhydration freiwillig in das stabilere System: Chloroform + Formiation übergeht:

$$CCl_3.CO_2H_2' = CHCl_3 + HCO_2'.$$

Andererseits scheint es nach dem Erfolg der geringen Erhöhung der Concentration des Alkalis, dass das sehr instabile System Chloralhydrat + Alkali auch noch auf andere Weise:

$$CCl_3.CO_2H_3 + OH' = CHCl_3 + HCO_2' + H_2O,$$

nach einer bimolekularen Reaction in das stabile System der rechten Seite übergehen kann.

Vermuthlich findet aber die Chloroformbildung auf beiden Wegen statt und nur unter gewissen Grenzbedingungen nach dem einen oder anderen Schema.

Wie verlockend auch eine eingehendere Prüfung der Frage ist, besonders mit Bezug auf die Beantwortung der Frage, ob Hydroxylion katalytisch wirkt, so sind doch die speciellen Verhältnisse so beschaffen, dass die ausgesprochene Deutung der Reaction nicht durch eine exacte Theorie ersetzt werden

---

[1]) Ostwald, Lehrb. II, 2. S. 230. [2]) Ostwald, s. S. 494.

[3]) Durch die Beobachtungen M. van Deventer's (Rec. d. trav. chim. des Pays Bas 4, 353 und Maandblad voor Naturwetenschappen 12, 108) wird die Verminderung der activen Menge des Alkalis ebenfalls bestätigt.

kann. Die Umstände, die das verhindern, hängen mit der Schwierigkeit, die Hydrolyseconstante des Salzes zu bestimmen, zusammen, ferner mit der Beschränkung auf ein enges Gebiet bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaction von der Aenderung der Concentration der einzelnen an der Reaction betheiligten Stoffe. Der Steigerung der Concentration des Alkalis ist durch die ausserordentlich starke Vergrösserung der Geschwindigkeit, der Erhöhung der Chloralhydratconcentration durch die erwähnte Nebenreaction eine Grenze gesetzt. Das gebildete Chlorion kann zwar titrirt werden, wenn auch wegen der Reduction des Silbersalzes nur mit ziemlicher Unsicherheit, doch fehlt es zur Berechnung des gebildeten Chloroforms an der Beziehung zwischen Alkaliverbrauch und Chlorionbildung.

Bezüglich der letzteren Umsetzung liegt zunächst die Vermuthung nahe, dass es sich um eine Wechselwirkung zwischen Chloroform und Alkali nach dem bekannten Schema:

$$CCl_3H + 4KOH = 3KCl + HCO_2K + 2H_2O,$$

handelt. Dieselbe geht jedoch, wie wir uns überzeugt haben, nur bei erheblicher Concentration des Alkalis, da der des Chloroforms durch die geringe Löslichkeit in Wasser eine Grenze gesetzt ist, merklich von statten. Vielmehr führen andere Beobachtungen, die im nächsten Theil zu erörtern sind, zu der Annahme, dass eine Reaction nach dem Schema:

$$CCl_3.CO_2H_3 + OH' = CCl_2OH.CO_2H_3 + Cl'$$

vor sich geht.

Ueber den katalytischen Einfluss von Platin auf Reactionen, bei denen Wasser betheiligt ist (Hydrolyse).

Bei dem Versuche, die Stärke des Chloralhydrats als Säure durch Leitfähigkeitsmessungen zu bestimmen, stellte sich die schon früher[1]) bei anderen Halogenverbindungen be-

[1]) J. H. van't Hoff und Reicher, Z. f. physik. Chem. 2, 781 (1888); W. Ostwald, das. 3, 176 (1889); M. Wildermann, das. 14, 243 (1894). Seit der Abfassung dieser Abhandlung haben A. Werner und Cl. Herty (Z. f. physik. Chem. 38, 350, 1901) denselben Einfluss von Platinmoor bei der Messung der Leitfähigkeit von Tetrachlorocisdiaminplatin beobachtet.

obachtete Erscheinung ein, dass die Leitfähigkeit sehr rasch zunimmt, während, wenn die Lösung vorher neutral war, gleichzeitig nach einigem Stehen in Berührung mit Platin die Reactionen auf Wasserstoff- und Chlorion eintreten.

Diese Thatsache hat uns nun veranlasst, diese Erscheinung nach folgenden Gesichtspunkten zu verfolgen. Es sollte festgestellt werden:

1. In welcher Weise die Geschwindigkeit dieses Vorgangs von der Beschaffenheit des Platins abhängt.

2. In welchem Verhältniss die Menge des gebildeten potentiellen Chlorions[1]) und des entstandenen Wasserstoffions stehen.

3. In welcher Weise vorhandenes Chlor- und Wasserstoffion die Reaction beeinflussen.

Nach unseren bisherigen Erfahrungen, die vorwiegend mit Chloralhydrat gemacht wurden, lässt sich die erste Frage kurz dahin beantworten, dass blankes Platinblech eine kaum erkennbare Steigerung der Geschwindigkeit bewirkt. Fein vertheiltes Platin thut dies dagegen in hohem Maasse. Es zeigt sich indessen eine ziemliche Verschiedenheit der Wirkung unter sonst gleichen Umständen verschiedenen Ueberzügen mit Platinschwarz. Ferner hat es den Anschein, dass die Wirksamkeit nach öfterem und längerem Gebrauche abnimmt.

Herr Prof. Bredig war so freundlich, uns von seiner Platinflüssigkeit[2]) zur Verfügung zu stellen, um deren Wirkung auf diese Reaction zu ermitteln. Es hat sich dabei herausgestellt, dass mit den gewöhnlichen analytischen Hilfsmitteln die Bildung von Wasserstoff- und Chlorion nach kürzerer Zeit nicht nachgewiesen werden kann. Das Stattfinden einer Umsetzung macht sich jedoch dadurch bemerklich, dass nach einiger Zeit Flockung der Platinflüssigkeit eintritt. Nach längerer Berührung des Platins mit der Flüssigkeit ist die Umsetzung auch durch chemische Mittel nachweisbar. Somit dürften mit Platinschwarz überzogene Bleche die geeignetste Form für die genauere Untersuchung der Erscheinung sein.

Die zweite Frage nach dem Verhältniss des Säure- und

[1]) W. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie, S. 252 (1900).

[2]) Bredig u. Müller von Berneck, Z. f. phys. Chem. **31**, 258; Bredig u. Ikeda, **37**, 1.

Chlortiters hängt mit der Frage nach der Natur des Umwandlungsproduktes zusammen. Ist die Annahme richtig, dass der Vorgang in einer Wechselwirkung des Choralhydrats oder anderer Chlorverbindungen mit Wasser, wenigstens in erster Stufe, nach dem Schema:

$$CCl_3.CO_2H_3 + H_2O = CCl_2OH.CO_2H_3 + HCl,$$

besteht, so darf man vermuthen, dass unter Ausschluss anderer Vorgänge die Mengen des potentiellen Wasserstoff- und Chlorions im Verhältniss 2 : 1 stehen, wenn die naheliegende Annahme gemacht wird, dass die Gruppe $.CCl_2OH$ nach Analogie mit .COOH die Eigenschaften einer Säure hat.[1])

Die zur Prüfung dieser Frage angestellten Versuche wurden so ausgeführt, dass ein bekanntes Volum einer $^1/_4$ oder $^1/_{16}$ *n*-Lösung von Chloralhydrat mit einem platinirten Bleche in einem verschlossenen Gefässe bestimmte Zeiten hindurch im Thermostat bewegt wurde. Nach entsprechender Dauer wurde die Flüssigkeit abgegossen, das Blech mehrere Male mit Wasser abgespült und die gebildete Säure mit kohlensäurefreier NaOH, das Chlorion mit Silbernitrat titrirt. Die letzteren Titrationen sind wegen der raschen Reduction ziemlich ungenau.

Als Ergebniss einer nicht unbeträchtlichen Reihe von Versuchen ist zu erwähnen, dass das Verhältniss: Säure zu Chlorion nicht 2 : 1, auch nicht 1 : 1 ist, sondern zwischen diesen Grenzen schwankt, wenn es sich auch in der Mehrzahl der Fälle dem Verhältniss 1 : 1 nähert. Z. B. ergaben einige Versuche:

Chloralhydrat.

	Dauer	Temp.	$Cm^3 NaOH \frac{1}{26{,}02} n$	$Cm^3 AgNO_3 \frac{1}{26{,}02} n$	Quotient	% des Gesammtchlors
VI. 20 $Cm.^3 \frac{1}{4} n$	70 St.	25°	31,70	24,85	1,61	6,4
XX. 15 $Cm.^3 \frac{1}{16} n$	62 St.	25°	9,05	6,11	1,48[2])	8,4
XXI. 15 $Cm.^3 \frac{1}{16} n$	62 St.	25°	8,73	5,86	1,49[2])	8

[1]) Schliesslich wäre auch die in gleichem Sinne sich geltend machende Umlagerung des Reactionsprodukts zu $CHCl_2.CO_2H + H_2O$ in Erwägung zu ziehen.

[2]) Bei einem darauf folgenden Versuch von gleicher Dauer waren die Quotienten 1,31 resp. 1,24.

Na-Trichloracetat.

	Dauer	Temp.	$Cm^3 NaOH \frac{1}{26{,}02} n$	$Cm^3 AgNO_3 \frac{1}{26{,}02} n$	Quotient	% des Gesammtchlors
II. 15 $Cm.^3 \frac{1}{14{,}36} n$	48 St.	25°	15,40	12,68	1,21	15,50
IV. 15 $Cm.^3 \frac{1}{14{,}36} n$	47 St.	25°	7,95	6,64	1,20	8,2
X. 15 $Cm.^3 \frac{1}{46{,}95} n$	48 St.	25°	3,97	3,36	1,18	16,2

Die Erklärung für diesen Befund kann zunächst noch nicht gegeben werden. Möglicherweise ist die Ungenauigkeit der Chlorionbestimmung und wohl auch der verschiedenen Adsorption durch Platin eine Entstellung der wirklichen Verhältnisse zuzuschreiben. Z. B. ergab ein Versuch, bei welchem ein bekanntes Volum mit Salzsäure im Thermostat bewegt wurde, eine Abnahme des Titers.

Die dritte Frage haben wir nur in geringem Umfange in Angriff genommen. Bei zwei Parallelversuchen wurde eine bestimmte Menge HCl zum Chloralhydrat gegeben und mit zwei verschieden stark wirkenden Blechen bewegt. Dabei wurde in dem einen Falle keine Zunahme, in dem anderen — mit dem wirksameren Bleche — eine deutliche, aber die ohne Zusatz von HCl beobachtete Reaction nicht überschreitende Zunahme festgestellt. Zu erwarten ist, dass Salzsäure als ein Entstehungsprodukt den Vorgang verlangsamen wird.

Ausser mit Chloralhydrat und trichloressigsaurem Natrium wurde die entsprechende Umsetzung auch mit den Natriumsalzen der Nitro-, m-Cyan-, m-Chlor-, o-Chlor-, Brombenzoë- und Dibrombernsteinsäure qualitativ constatirt. Die Lösung reagirte nach einiger Zeit sauer und zeigte die entsprechenden Reactionen auf NO_2', CN', Cl' resp. Br'. Selbst eine wässrige Lösung von Chloroform, die sonst recht haltbar ist oder richtiger gesagt, die sich ausserordentlich langsam mit Wasser umsetzt, zeigt nach kurzem Stehen mit einem platinirten Platinblech die Kennzeichen jener Umsetzung.

Zwischen dieser Wechselwirkung des Chloralhydrats mit Wasser bei Gegenwart von Platin und der S. 489 erwähnten Nebenwirkung, wenn ein Ueberschuss von Chloralhydrat vor-

handen ist, besteht nun offenbar ein Zusammenhang. Ohne Platin findet die Reaction bei Zimmertemperatur nur bei einem Ueberschuss von OH′ in bemerklichem Betrage statt, bei Anwesenheit von Platin ist dagegen eine so grosse Steigerung der Geschwindigkeit zu beobachten, dass die Reaction auch trotz der wegen der gebildeten Säure sehr kleinen Concentration des Hydroxylions vor sich geht. Es ist trotz dieses Zusammenhangs indessen ganz wohl möglich, da über die Beständigkeit von Zwischenstufen resp. über die katalytische Wirkung des Platins auf dieselben nichts vorausgesagt werden kann, dass die Produkte der Vorgänge mit und ohne Platin verschieden sind.

Aus äusseren Gründen ist es uns bisher noch nicht möglich gewesen, die Verwirklichung vieler interessanter Vorgänge, wie z. B. die Bildung von Oxalsäure aus Trichloracetat oder auch die des der Dichloressigsäure isomeren Stoffes $CCl_2.OH.COH$ zu erreichen. Namentlich der letztere Vorgang oder die Gewinnung der Dichloressigsäure wäre mit Rücksicht auf die Deutung der interessanten Wallach'schen Synthese[1]) von Wichtigkeit.

Schliesslich erübrigt es noch, an eine etwaige Betheiligung von Wasserstoff, der vom Platin bei der elektrolytischen Herstellung der Ueberzüge aufgenommen worden sein könnte, zu denken. Es könnte dann nach dem Schema:

$$CCl_3R + H_2 = CCl_2HR + HCl$$

ebensowohl die Bildung von Wasserstoff und Chlorion verstanden werden. Dies ist zum Beispiel ganz sicher der Fall, wenn in eine mit Wasserstoff in Berührung befindliche Lösung von Trichloressigsäure ein mit Palladium überzogenes Goldblech gebracht wird, wie es der Eine von uns bei dem Versuche, Trichloressigsäure elektrometrisch zu titriren, beobachtet hat. Trotzdem erscheint uns eine Betheiligung des Wasserstoffs aus folgenden Gründen in den oben besprochenen Fällen von geringerem Gewicht zu sein. Wurden die Bleche zur Entfernung von Wasserstoff längere Zeit als Elektroden

[1]) Wallach, Ber. 9, 1212; 10, 1525 u. 2120. Bis jetzt wird dem Kaliumcyanid, welches mit Chloralhydrat die Ausgangsstoffe bildet, eine katalytische Wirkung zugeschrieben.

bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit Wechselstrom benutzt, so war nach möglichst vollständiger Auswaschung der Bleche kein Unterschied in der Wirksamkeit festzustellen. — Ein weiterer, die Annahme der Beschleunigung der „Hydrolyse" durch Platin stützender Grund liegt in der Beobachtung, dass auch Platinmohr, der durch Reduction aus Platinchlorid hergestellt wurde und nicht mit Wasserstoff in Berührung gekommen war, die Bildung von Chlor- und Wasserstoffion in einer damit in Berührung stehenden wässrigen Chloroformlösung bewirkt.

Ferner erfuhren unsere Beobachtungen, die schon vor der Veröffentlichung der Untersuchung von F. Kohlrausch[1]) über den Einfluss des Lichts und von Platinmohr auf die Hydrolyse der Chloride des Goldes, Platins und Zinns vorlagen, durch letztere eine erfreuliche Bestätigung.

Vermuthlich stehen auch die von Raymann und Sulc[2]) beobachteten Wirkungen gewisser Metalle auf die Veränderung der Drehung von Rohrzuckerlösungen mit einer Vergrösserung der Hydrolysegeschwindigkeit in Zusammenhang.

Schliesslich wird die Mittheilung von Interesse sein, dass auch die Verseifung von Aethylacetat bei Gegenwart von Platin rascher erfolgt. Je 15 Ccm. einer etwa $^1/_2$ normalen Esterlösung verbrauchten ohne resp. mit Platinblech nach 16 Stunden 0,30 resp. 0,94 Ccm. $^n/_{26,02}$ NaOH zur Neutralisation der gebildeten Säure, also 0,64 Ccm. Natronlauge mehr, wenn die Lösung mit platinirtem Platinblech in Berührung stand.

Auf Grund dieser Versuche und der hier citirten Beobachtungen (für deren Vollständigkeit wir nicht bürgen möchten) halten wir es für eine allgemeine Erscheinung, dass Platinmohr Vorgänge beschleunigt, bei denen Wasser als reagirender Stoff betheiligt ist (Hydrolyse).

Die vorzeitige Veröffentlichung dieser unabgeschlossenen Versuche erfolgt weniger mit der Absicht, Fachgenossen von der Bearbeitung des Problems fernzuhalten, als aus dem Grunde, weil die Fortsetzung der bisher grösstentheils gemeinsam im Sommer 1900 ausgeführten Versuche durch die räumliche Ent-

---

[1]) Kohlrausch, Z. f. physik. Chem. **33**, 257 (1900).
[2]) Reymann u. Sulc, das. **21**, 481 (1896).

fernung der Verfasser unerwünschte Verzögerungen erleiden würde.

Herrn Geheimrath Prof. Dr. Ostwald sprechen wir für die Ermöglichung der gemeinsamen Erledigung des hier Mitgetheilten unseren besten Dank aus.

Mit der vollständigeren Aufklärung der oben (S. 494) aufgeworfenen Fragen wird sich der Eine von uns befassen, der Andere (K.) wird die Wirkung von Basen und Säuren auf solche Verbindungen untersuchen, bei denen man an benachbarten Kohlenstoffatomen Sauerstoff oder Halogen gebunden annimmt.

Leipzig und Göttingen, März 1902.

Ueber Thiopyronin;

von

Joachim Biehringer und **Wassil Topaloff.**[1])

Erster Theil.

Im Jahre 1892 hat die Firma J. R. Geigy & Co. in Basel[2]) ein Patent „zur Darstellung blaurother schwefelhaltiger Farbstoffe aus Tetraalkyldiamidodiphenylmethanen“ genommen, welche ihrer Bildungsweise und ihrem Verhalten nach als Pyronine aufzufassen sind, die an Stelle des Sauerstoffatoms im Pyronring Schwefel enthalten und demgemäss als „Thiopyronine“ bezeichnet werden. In den Handel sind sie unseres Wissens nicht gekommen.

Ueber eine eingehendere Untersuchung der Farbstoffgruppe, wobei wir uns indessen auf das Tetramethylderivat beschränkt haben, soll im Folgenden berichtet werden.

---

[1]) Vgl. J. Biehringer, Ueber Farbstoffe der Pyroningruppe. Dies. Journ. [2] 54, 217 (1896).

[2]) D.R.P. Nr. 65739 vom 20. Februar 1892 ab. — Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation, 3. Theil, 1890—1894, S. 97.

Darstellung des Thiopyronins aus p-Tetramethyldiamidodiphenylmethan.

Die Einwirkung von Schwefel auf p-Tetramethyldiamidodiphenylmethan[1]) ist zuerst von O. Wallach[2]) untersucht worden. Beim Zusammenschmelzen beider entsteht durch Eingriff des Schwefels in die Methylengruppe Tetramethyldiamidothiobenzophenon.

Zur Einführung des Schwefels in die aromatischen Reste wurde versucht, von den Salzen des Tetramethyldiamidobenzhydrols auszugehen. Falls diese chinoïden Bau besitzen, was nach den Untersuchungen von Hantzsch[3]) allerdings sehr zweifelhaft ist, so war die Möglichkeit gegeben, aus ihnen bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff zuerst unter gleichzeitiger Reduction ein Mercaptan zu erhalten, aus dem dann durch Oxydation unter Ringschliessung ein Thiopyronin entstehen könnte, ähnlich wie dies bei der Bildung der Lauth'schen Farbstoffe der Fall ist. Oder aber es war die Möglichkeit vorhanden, ähnlich wie bei der Thiosulfatmethode zur Darstellung des Methylenblaus, an das Benzhydrolsalz mittelst schwefelsaurer Thonerde und unterschwefligsaurem Natron den Thionsulfonsäurerest anzulagern und das Thiosulfonat durch Oxydationsmittel unter Abspaltung von Schwefelsäure in Thiopyronin überzuführen. Beide Versuchsreihen führten indessen zu keinem Ergebniss.

Die Firma Geigy & Co. benützte zur Einführung des Schwefels ins Tetramethyldiamidodiphenylmethan das Schwefelsesquioxyd, bezw. eine Lösung desselben in rauchender Schwefelsäure, wie man sie durch Lösung von Schwefelblumen in letzterer erhält.

Die Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure. Zur Darstellung dieser Lösung wurde Oleum mit

---

[1]) Für diesen Stoff hat neuerdings G. Cohn (Cöthener Chemiker-Zeitung, 24. Jahrg., S. 564, 1900) eine vereinfachte Darstellungsweise gegeben, wobei die Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel vermieden wird (vgl. Biehringer, dies. Journ. [2] **54**, 240, 1896). Es sei dazu bemerkt, dass letzteres in der Technik schon seit längerer Zeit geschieht.

[2]) Ann. Chem. **259**, 302 (1890).

[3]) A. Hantzsch, Ber. **33**, 283 (1900).

25 % Anhydrid verwandt, welches wir der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron verdanken. 600 Grm. desselben werden in einem emaillirten eisernen Topf, der durch Einsetzen in ein Gefäss mit kaltem Wasser leicht gekühlt werden kann, unter energischem Rühren mittelst eines kräftig wirkenden Rührwerks nach und nach mit 60 Grm. gut getrockneter Schwefelblumen in kleinen Anteilen versetzt.[1]) Das Gefäss ist dabei bedeckt zu halten, damit die Säure nicht zu viel Wasser anzieht. Letztere färbt sich erst blau, bei weiterer Zugabe von Schwefel grün, endlich braun; die gleichen Farbenänderungen haben schon Vogel[2]) und Wach[3]) bei Einwirkung des Schwefels auf reines Anhydrid beobachtet.

Die so erhaltene braune Lösung ist nicht sehr beständig, sondern giebt beim Stehen sehr bald Schwefeldioxyd ab; der Zeitpunkt, wann dies beginnt, konnte aber nicht festgestellt werden, da der Dampf des Oleums an sich, wie die wässrige Lösung des Oleums, schon Jodatstärkekleister bläuen. Bei gelindem Erwärmen wird sie rasch zersetzt. In Wasser gegossen, löst sie sich „unter starkem Geprassel", Abscheidung von Schwefelmilch und Entbindung von Schwefeldioxyd; die Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen gelben, allmählich braun werdenden Niederschlag. Schwefel scheidet sich auch beim Eintragen der braunen Flüssigkeit in englische Schwefelsäure ab, während sie von reinem Oleum erst mit grüner, dann blauer Farbe aufgenommen wird. Diese Lösung bleibt auch bei längerem Stehen unverändert und wird nur an der Oberfläche durch Anziehen der Luftfeuchtigkeit zersetzt.

Die braune Flüssigkeit selber scheidet beim Stehen sehr bald Schwefel ab. Im verschlossenen Glase aufbewahrt, wird sie nach längerer Zeit heller und scheidet dann, in Wasser gegossen, keinen Schwefel mehr aus; diese wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat im Ueberschusse einen

[1]) Der Versuch, durch noch feinere Vertheilung die Lösung des Schwefels zu beschleunigen, indem statt Schwefelblumen einzutragen, die berechnete Menge gut getrockneten Schwefelwasserstoffs in eine entsprechend grössere Menge Oleum eingeleitet wurde, lieferte kein besseres Ergebniss.

[2]) Schweigger's Journ. 4, 135 (1812).

[3]) Schweigger's Journ. 50, 1, nach Jahresber. von Berzelius, 8, 96 (1829).

weissen Niederschlag, löslich beim Erhitzen, sowie in Ammoniak, mit Bleiacetat einen weissen, in Ammontartrat löslichen Niederschlag, mit Kupfersulfat auch in der Hitze keine Fällung.

Berzelius[1]) und W. Stein[2]) nahmen an, dass diese farbigen Flüssigkeiten Schwefel in Lösung oder im Zustande feinster Vertheilung enthielten; Vogel[3]) und Wach[4]) erklärten sie für Verbindungen von Anhydrid und Schwefel in verschiedenen Verhältnissen. Letztere Anschauung ward wenigstens theilweise bestätigt durch R. Weber[5]), welcher den blauen Körper rein darstellte, analysirte und als Schwefelsesquioxyd erkannte.

Da sich nun die blaue Lösung des Schwefels in Oleum wie die Lösung des Sesquioxyds in letzterem verhält, so haben wir in jener sicher die Anwesenheit dieses Oxyds anzunehmen. Die braune Lösung[6]), aus welcher Weber eine bestimmte Verbindung nicht darzustellen vermochte, wäre möglicherweise als eine Lösung von colloïdalem Schwefel in dem Sesquioxyd haltenden Oleum aufzufassen. Dafür spricht, dass sie mit reinem Oleum verdünnt, ebenfalls blau wird, indem nun der gelöste Schwefel in Sesquioxyd übergeht, und dass sie nach dem Eingiessen in Wasser sich gegen Silbernitrat ebenso verhält, wie dies Weber für die blaue Lösung angiebt. Eine sichere Entscheidung darüber, ob wir es in der braunen Flüssigkeit mit einer blossen Lösung oder einer sehr leicht zersetzbaren Verbindung zu thun haben, dürfte ihre grossen Schwierigkeiten haben.

Darstellung des Thiopyronins. Die so vorbereitete braune Lösung wurde durch Zugiessen von warmem Wasser ins äussere Kühlungsgefäss auf etwa 30° erwärmt. Dann wurden unter fortwährendem kräftigem Rühren 60 Grm. Tetramethyldiamidodiphenylmethan eingetragen. Da dieses sich in der rauchenden Schwefelsäure unter Erwärmen löst, so darf

[1]) Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., I, 485.

[2]) Dies. Journ. [2] 6, 178 (1873).

[3]) Schweigger's Journ. 4, 135 (1812).

[4]) Schweigger's Journ. 50, 1, nach Jahresber. von Berzelius, 8, 96 (1829).

[5]) Pogg. Ann. 156, 531 (1875).

[6]) Die grüne Färbung ist wohl nur eine Mischfarbe.

es nur in kleinen Antheilen zugegeben werden, wobei dafür Sorge zu tragen ist, dass die Temperatur des Ganzen nicht über 35° steigt. Das Tetramethyldiamidodiphenylmethan färbt sich in Berührung mit den Dämpfen der massenhaft entweichenden schwefligen Säure gelb. Ist alles eingetragen, so wird noch ein paar Stunden lang gerührt und die orangegelbe breiige Masse in etwa 2 Lit. Wasser langsam und unter Umrühren eingegossen, wobei man eine tiefrothe Farbbrühe erhält. Da die Färbung derselben durch Zusatz von Oxydationsmitteln nicht stärker wird, so ist schon eine völlige Oxydation der erst entstehenden Leukobase durch die Schwefelsäure bewirkt worden.

Man kocht die heiss gewordene Farbbrühe noch kurze Zeit, um allen ungebunden gebliebenen Schwefel abzuscheiden, filtrirt letzteren nach dem Erkalten ab und setzt nun langsam eine concentrirte, etwa 40 procent. Chlorzinklösung zu, bis die Oberfläche der Flüssigkeit schön grün schillert. Beim Stehen krystallisirt dann das Chlorzinkdoppelsalz zum allergrössten Theil in rothgefärbten, grün glänzenden Blättchen aus.

Das Chlorzinkdoppelsalz lässt sich aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisiren und schiesst dann in centimeterlangen, büschelig vereinigten Nadeln mit schönem grünem Oberflächenschimmer an.

Die Menge des zurückgewonnenen Schwefels betrug in einem Falle 54,8 Grm., sodass also 5,2 Grm. zur Farbstoffbildung verbraucht waren, die Ausbeute an lufttrocknem krystallisirtem Chlorzinkdoppelsalz 43 Grm. Beim Arbeiten mit kleineren Mengen sind die Ausbeuten schlechter.

Die Mutterlauge des Chlorzinkdoppelsalzes enthält neben wenig Farbstoff unverändertes Tetramethyldiamidodiphenylmethan und das zugehörende Benzhydrol. Fällt man eine Probe derselben mit Ammoniak und äthert aus, so zeigt die ätherische Lösung beim Zufügen von etwas Eisessig die blaue Färbung des Tetramethyldiamidobenzhydrolsalzes, welche auf Zusatz von wenig aufgeschlämmtem Bleisuperoxyd oder durch Kochen mit Chloranil sehr an Tiefe zunimmt, indem dabei das Tetramethyldiamidodiphenylmethan ebenfalls in das Salz des Benzhydrols übergeht. Ferner giebt der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende violett gefärbte ölige Rückstand

mit etwas Jodtinctur zusammengebracht die grüne Färbung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans.

In Wasser löst sich das Chlorzinkdoppelsalz des Thiopyronins mit rother Farbe und gelber Fluorescenz wie das entsprechende Pyronin mit sauerstoffhaltigem Pyronring.

Die Farbstoffbase. Versetzt man die Lösung vom Chlorzinkdoppelsalz oder salzsaurem Salz des Thiopyronins mit Natronlauge, so fällt die Base als violettgefärbter flockiger Niederschlag aus. Sie ist jedoch nicht rein zu erhalten, sondern enthält immer schon geringere oder grössere Mengen des später zu beschreibenden Tetramethyldiamidothioxanthons. Man kann dies nachweisen, wenn man den Niederschlag in wenig verdünnter Schwefelsäure löst, dann viel Wasser zusetzt, mit Aether ausschüttelt und den ätherischen Auszug mit Weingeist versetzt, wobei sofort die blaue Fluorescenz des Thioxanthonderivates hervortritt.

Die durch Natronlauge ausgefällte und mit Wasser nachgewaschene Base löst sich leicht in warmem Weingeist, Aceton, Chloroform, schwer in heissem Benzol mit rother Farbe und sehr schwacher gelber Fluorescenz, welche nur im Sonnenlicht, besser bei Concentrirung desselben durch eine Sammellinse, z. B. eine Lupe zu sehen ist. Es würde dies Verhalten auf eine Ammoniumbase mit chinoïder, dem Farbstoffe analoger Constitution hindeuten. In Ligroïn ist sie nicht löslich.

Setzt man aber der Lösung der Base in Weingeist oder Aceton nur eine ganz geringe Menge Natronlauge zu, so verschwindet die rothe Farbe, und dafür tritt, bei Aceton erst nach Weingeistzusatz, die blaue Fluorescenz des Thioxanthonderivats hervor. Dies ist der Grund, warum sich die nicht mit Wasser ausgewaschene Base in Weingeist sofort farblos und mit blauer Fluorescenz löst. Ammoniak wirkt in gleichem Sinne, wenn auch etwas schwächer.

Chlorhydrat. Die durch Ammoniak oder Ammoncarbonat aus dem Chlorzinkdoppelsalz ausgefällte, gut ausgewaschene Farbstoffbase wird in rauchender Salzsäure gelöst und stehen gelassen, wobei das salzsaure Salz in goldgrün glänzenden Nadeln auskrystallisirt. Es löst sich leicht in Wasser und Weingeist mit rother Farbe und gelber Fluores-

cenz, die zumal in alkoholischer Lösung besonders stark vortritt. Die über Kalk und über Schwefelsäure getrocknete Substanz schmolz bei 245° unter Zersetzung.

0,2082 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen mit Aetzkalk 0,1721 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2SCl_2$:	Gefunden:
Cl = 20	20,45 %.

Es liegt daher ein Bichlorhydrat vor. Die tiefrothe Farbe und gelbe Fluorescenz der Lösung in Wasser wird durch Zusatz von viel Salzsäure nicht verändert. Es sind also beim Thiopyronin auch die mehrsäurigen Salze gefärbt, während dies bei den Farbstoffen der Tri- und Diphenylmethanreihe nicht der Fall ist.[1]) Eine Ueberführung des Bichlorhydrats ins Monochlorhydrat, wie dies beim entsprechenden Salz des Pyronins möglich war[2]), gelang hier nicht; beim Erhitzen in Xylolbad erlitt die Substanz nur einen Gewichtsverlust von 1,75 %, welcher nach der Analyse des zurückbleibenden Salzes durch Entweichen von Salzsäure bedingt ist.

0,1396 Grm. Substanz gaben 0,1012 Grm. AgCl, was einem Chlorgehalt von 17,93 % entspricht.

Platinchloriddoppelsalz. Löst man das Chlorhydrat in heisser Salzsäure und setzt dann Platinchlorid zu, so fällt das Doppelsalz in grünglänzenden Nadeln aus.

0,057 Grm. lieferten 0,0112 Grm. Pt.

Ber. für $(C_{17}H_{19}N_2SCl)_2.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt = 19,8	19,7 %.

Das Doppelsalz leitet sich also von einem Monochlorhydrat des Thiopyronins ab.

Die Leukobase des Thiopyronins.

Das Chlorzinkdoppelsalz wird in verdünnter Salzsäure gelöst und in der Wärme allmählich mit Zinkstaub versetzt,

---

[1]) Das Chlorhydrat des Pyronins wird durch Zusatz von rauchender Salzsäure braun gefärbt, ähnlich einer Eisenchloridlösung, und verliert seine Fluorescenz. Beim Eingiessen in Wasser tritt wieder Färbung und Fluorescenz des ursprünglichen Salzes auf.

[2]) Biehringer, dies. Journ. [2] 54, 234 (1896).

bis die Lösung farblos geworden ist. Man filtrirt dann von dem unverändert gebliebenen Zinkstaub ab und fällt die Lösung mit Ammoniak. Die in weissen bis schwach rosa gefärbten Flocken sich abscheidende Leukobase, welche sich an der Luft allmählich blauroth färbt, wird in Aether aufgenommen. Man giesst die ätherische Lösung in Alkohol und destillirt den Aether grösstentheils ab. Die zurückbleibende weingeistige Lösung ist schwach rosa gefärbt, wird aber auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammon sofort farblos. Man versetzt sie dann mit heissem Wasser bis zur Trübung und lässt langsam erkalten, wobei sich die Leukobase in farblosen, büschelig vereinigten Nadeln oder Blättchen abscheidet. Dieselben wurden im Wasserstoffstrom bei 100° getrocknet, wobei sie sich etwas rosa färbten; sie schmolzen bei 130°.

0,1493 Grm. Subst. gaben 0,3925 Grm. CO_2 und 0,0924 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2S$:	Gefunden:
C = 71,8	71,7 %
H = 7,04	6,9 „.

Die Leukobase lässt sich durch die gewöhnlich hierfür angewandten Oxydationsmittel wieder zum Farbstoff oxydiren.

Ueberführung der Thiopyroninbase in 3,6-Tetramethyldiamidothioxanthon.

Wie der eine von uns[1]) bereits früher gezeigt hat, gelingt es, in der Base des Pyronins die secundäre Alkoholgruppe durch Oxydationsmittel ins Ketonradikal überzuführen und so aus dem Pyronin ein Xanthonderivat darzustellen. Eine ganz analoge Reaction giebt auch die Thiopyroninbase.

Zu dem Ende wurde eine concentrirte Lösung des Chlorzinkdoppelsalzes mit Natronlauge im Ueberschusse versetzt, der Niederschlag langsam in eine Lösung von 2 Grm. übermangansaurem Kalium und 20 Grm. Aetzkali in 400 Ccm. Wasser eingetragen und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Man erhitzt so lange, bis eine abfiltrirte Probe des Niederschlags auf Zusatz von Weingeist eine blau fluorescirende Lösung liefert. Man filtrirt dann ab, trocknet den Niederschlag und zieht ihn im Extractionsapparat mit Benzol

[1]) Biehringer, a. a. O. S. 235.

oder Chloroform aus. Aus der Benzollösung scheidet sich das Thioxanthonderivat in rothgelben Prismen ab, welche mehrere Male aus Alkohol unter Zusatz von heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Viel einfacher ist die folgende Darstellungsweise, welche sich auf die früher mitgetheilte Beobachtung stützt, dass die weingeistige Lösung der Thiopyroninbase[1]), mit etwas Natronlauge versetzt, die rothe Farbe verliert und die blaue Fluorescenz des Tetramethyldiamidothioxanthons annimmt. Versetzt man diese Lösung mit etwas Eisessig, so erhält sie durch unverändertes Thiopyronin eine schwach rothe Färbung, welche beim Kochen mit Chloranil stark an Tiefe zunimmt. Beim Uebersättigen mit Natronlauge zeigt die Lösung unter Entfärbung wieder die blaue Fluorescenz des Thioxanthonderivats.

In der weingeistigen Lösung der Thiopyroninbase wird also bei Zusatz von etwas Alkali ein Theil der Base zum Thioxanthonderivat oxydirt auf Kosten eines anderen Theiles, der dabei zur Leukobase des Farbstoffs reducirt wird, gemäss der Gleichung:

$$2\,C_{17}H_{20}N_2OS = C_{17}H_{18}N_2OS + C_{17}H_{20}N_2S + H_2O.$$

Die Reaction erinnert in gewisser Hinsicht an das von Cannizzaro 1853 entdeckte Verhalten der aromatischen Aldehyde in Gegenwart von Alkalien, wobei diese zum Theil zu Säure oxydirt, zum Theil zu Alkohol reducirt werden, sowie an das Verhalten der Nitrite, welche mit verdünnten Säuren Stickoxyd und Salpetersäure liefern, oder an die Bildung von Chloraten neben Chloriden aus Hypochloriten u. dgl. m.

Zur Darstellung des Tetramethyldiamidothioxanthons auf diesem Wege wird die Thiopyroninbase in Weingeist gelöst und mit etwas Natronlauge versetzt, wobei die Umwandlung grösstentheils schon in der Kälte erfolgt. Man erwärmt dann noch kurze Zeit und lässt die farblose Flüssigkeit zur Krystallisation stehen. Aus der Lösung scheidet sich beim Eindunsten das Thioxanthonderivat und die Leukobase krystallisirt ab; Krystalle wie Mutterlauge färben sich allmählich durch Rückoxydation der Leukobase stark roth. Das Thioxanthon-

[1]) Die Base des Pyronins verhält sich, wie nachträglich zur Arbeit des einen von uns (a. a. O.) bemerkt sei, gerade ebenso.

derivat wird durch mehrmaliges Lösen in etwas Chloroform und Eingiessen der Lösung in Weingeist umkrystallisirt und so von der Leukobase bezw. vom Farbstoff getrennt.

Das Tetramethyldiamidothioxanthon krystallisirt aus Weingeist, Benzol in gelb gefärbten Prismen, die nach dem Trocknen im Anilinbad bei 288° schmelzen. Es ist beim Erhitzen theilweise unzersetzt flüchtig.

Die Krystalle aus reinem Chloroform enthalten 2 Mol. Krystallchloroform; sie werden beim Liegen an der Luft matt und undurchsichtig.

0,8003 Grm. der Substanz verloren, auf 100° bis zur Gewichtsconstanz erwärmt, 0,3534 Grm. an Gewicht.

Berechnet für $2CHCl_3$:	Gefunden:
44,5	44,2 %.

Das im Anilinbad getrocknete Tetramethyldiamidothioxanthon lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0,1372 Grm. Subst. gaben 0,0812 Grm. H_2O u. 0,3431 Grm. CO_2.
II. 0,1327 Grm. Subst. gaben 0,0754 Grm. H_2O u. 0,3344 Grm. CO_2.
III. 0,1317 Grm. Substanz gaben bei 16,5° und 747 Mm. Luftdruck 10,3 Ccm. N.
IV. 0,1840 Grm. Subst. gaben, nach Carius oxydirt, 0,1420 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2OS$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C = 68,4	68,2	68,7	—	—
H = 6,04	6,5	6,3	—	—
N = 9,39	—	—	9,0	—
S = 10,7	—	—	—	10,6 %.

Der Körper löst sich in heissem Alkohol sehr schwer ebenso in heissem Essigester und Ligroïn, ziemlich schwer in heissem Benzol und Aceton, leicht in heissem Chloroform. Die Lösung in Ligroïn ist farblos, die übrigen Lösungen sind gelb gefärbt. Die weingeistige Lösung zeigt blaue Fluorescenz, auch die Acetonlösung fluorescirt deutlich. Die Fluorescenz der Lösungen in Chloroform, Benzol, Essigester ist nur sichtbar, wenn man die durch eine Lupe concentrirten Sonnenstrahlen auf sie fallen lässt, wobei der durch die Flüssigkeit hindurchtretende Strahlenkegel blau erscheint.

Die Fluorescenz der weingeistigen Lösung ist ein etwas grünstichiges Blau, ähnlich der Fluorescenz des Xanthons in

concentrirter Schwefelsäure, während die weingeistige Lösung des Tetramethyldiamidoxanthons prächtig violettblau und ausserdem viel stärker fluorescirt. Um einen Anhaltspunkt über das Verhältniss der Fluorescenzstärken des Tetramethyldiamidoxanthons und -thioxanthons in weingeistiger Lösung zu bekommen, wurden gleiche Mengen beider (0,02 Grm.) in gleichen Volumen (250 Ccm.) Weingeist (92,8 Gew.-Proc.) gelöst und ein gleicher aliquoter Theil derselben nochmals durch Weingeist aufs gleiche Volumen verdünnt. Von diesen Lösungen wurde aus zwei Büretten zur gleichen Menge Weingeist so viel zugegeben, dass letztere eine im directen Sonnenlicht eben sichtbare Fluorescenz zeigte. Dies ist für das Tetramethyldiamidothioxanthon der Fall bei einer Lösung von 1 Grm. in 2500 Lit. Weingeist, für das Tetramethyldiamidoxanthon bei einer Lösung von 1 Grm. in 14000 Lit. Weingeist. Die Fluorescenz des letzteren wäre demnach 5—6 mal so stark, wie die der entsprechenden Schwefelverbindung. Wenn dieser Werth selbstverständlich auch nur als eine Annäherung betrachtet werden kann, so zeigt er doch, dass durch den Eintritt des Schwefelatoms an Stelle von Sauerstoff im Pyronring die Fluorescenz innerhalb dieser Körpergruppe ganz erheblich geschwächt wird. Dieselbe Beobachtung ist schon von R. Meyer und Szanecki bei dem im Pyronring geschwefelten 1-Thiofluoresceïn gemacht worden, sowie beim Thioxanthion, das in concentrirter Schwefelsäure im Gegensatz zum stark grün fluorescirenden Xanthion mit sauerstoffhaltigem Pyronring „eine mässig starke gelbe Fluorescenz“ aufweist.[1])

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das 3,6-Tetramethyldiamidothioxanthon mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz, die beim Verdünnen mit viel Weingeist in ein schwaches Blau umschlägt, auf Wasserzusatz verschwindet. Es zeigt demnach das gleiche Verhalten wie das Thioxanthon selbst, bei dem schon Ziegler die stark grüne Fluorescenz der schwefelsauren Lösung hervorhebt.[2]) Wie also die blaue Fluorescenz des Xanthons selbst in concentrirter Schwefelsäure

[1]) Ber. **33**, 2577 (1900).

[2]) Ber. **23**, 2472 (1890); vgl. auch Graebe u. Schultess, Ann. Chem. **263**, 8 (1891).

auch bei seinem 3,6-Tetramethyldiamidoderivat erhalten bleibt[1]), so zeigen die beiden entsprechenden geschwefelten Verbindungen in concentrirter Schwefelsäure dieselbe, und zwar eine grüne Fluorescenz.

Bei den Lösungen des Tetramethyldiamidothioxanthons in verdünnten Mineralsäuren ist eine Fluorescenz nicht zu beobachten; beim Verdünnen wird der Körper ausgefällt. Dagegen zeigt die Lösung in Eisessig wie beim Tetramethyldiamidoxanthon grüne Fluorescenz, welche beim Verdünnen mit Weingeist allmählich in Blau umschlägt, auf Wasserzusatz durch Abscheidung des Körpers verschwindet.[2])

Während also die Lösung in concentrirter Schwefelsäure die specifische Fluorescenz des Thioxanthonkerns aufweist, zeigt die Lösung in Alkohol dieselbe blaue Fluorescenz, wie das Tetramethyldiamidoxanthon, welches an Stelle des Schwefels ein Sauerstoffatom im mittelständigen Kerne besitzt.

Eine Ueberführung des 3,6-Tetramethyldiamidothioxanthons ins entsprechende 3,6-Dioxythioxanthon wurde versucht, indem 1 Grm. desselben mit der 10fachen Menge Schwefelsäure 1:5 7 Stunden lang auf 160°—170° erhitzt wurde. Es trat nur eine geringe Verharzung ein, sonst blieb der Körper unverändert.

Chlorhydrat. Man erhält es, wenn man die Base mit möglichst wenig rauchender Salzsäure aufnimmt und die Lösung eintrocknen lässt, als strahlig krystallinische, rothgelbe Masse.

Die Lösungen der Base in verdünnter Salz- und Schwefelsäure sind rothgelb gefärbt.

Aus 0,2158 Grm. Substanz wurden 0,1419 Grm. AgCl erhalten.

Berechnet für $C_{17}H_{18}OSN_2.2HCl + 3\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
Cl = 16,36	16,27 %

Die Substanz giebt beim Erwärmen Wasser und Salzsäure ab.

---

[1]) Das entsprechende 3,6-Dioxyxanthon fluorescirt nach R. Meyer und A. Conzetti (Ber. 32, 2103, 1899) in alkalischer Lösung ebenfalls intensiv violett, sodass also die vielfach beobachtete Aehnlichkeit der Phenol- und Dimethylamidogruppe auch in dieser Eigenschaft hervortritt.

[2]) Vgl. R. Meyer, Z. f. physik. Chem. 24, 494 (1897).

Platinchloridchlorwasserstoffsaures Salz. Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in verdünnter Salzsäure als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der beim Stehen oder beim Erwärmen auf dem Wasserbade in büschelig angeordnete Nadeln übergeht.

0,2327 Grm. Substanz gaben 0,0419 Grm. Pt, entspr. 18,01 % Pt.
0,1224 Grm. Substanz gaben 0,0217 Grm. Pt, entspr. 17,7 % Pt.

Daraus berechnet sich das Molekulargewicht des Körpers zu 1081, bezw. 1098, was einer Verbindung von 1 Mol. Platinchlorid mit 2 Mol. Tetramethyldiamidothioxanthondichlorhydrat (Mol.-Gew. 1079) entspricht.

Berechnet für $[C_{17}H_{18}N_2SO.2HCl]_2.PtCl_4$:	Gefunden:	
Pt = 18,05	18,01	17,7 %.

Bromderivat. 0,5 Grm. der Substanz wurden in Eisessig gelöst, zum Sieden erhitzt und allmählich mit einer Lösung von Brom in Eisessig, welche 10 Vol.-Proc. Br enthielt, versetzt. Beim Erkalten schieden sich tafelige Krystalle aus, welche abfiltrirt und zuerst mit kaltem Eisessig, dann mit Alkohol gewaschen wurden. Die Verbindung schmolz bei 235° unter Zersetzung.

0,1801 Grm. gaben 0,2176 Grm. AgBr.

Ber. für $C_{17}H_{18}N_2SOBr_2.HBr$:	Gefunden:
Br = 51,9	51,5 %.

Löst man das Salz in Eisessig und setzt Ammoniak zu, so fällt das freie Tribromderivat als flockiger Niederschlag, der aus Aceton in rothen Blättchen krystallisirt.

0,1165 Grm. Substanz gaben 0,121 Grm. Bromsilber.

Berechnet für $C_{17}H_{18}Br_2N_2OS$:	Gefunden:
Br = 44,7	44,2 %.

Ueber das Oxydationsprodukt des Tetramethyldiamidothioxanthons, das Tetramethyldiamidobenzophenonsulfon, wird später berichtet werden.

Braunschweig, Technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

Ueber die Zusammensetzung des Chlorkalks;

von

W. v. Tiesenholt.

(Erste Mittheilung.)

In meiner Abhandlung „Ueber die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Metallchloride“ [1]) hatte ich die Vermuthung ausgesprochen, dass der Chlorkalk ein Produkt der umkehrbaren Reaction zwischen Chlor und Kalk ist, nach der Gleichung:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Die Frage, welcher Art dieses Produkt ist, — ein mechanisches Gemisch von $Ca(OCl)_2$ und $CaCl_2$, eine feste Lösung, ein Doppelsalz oder ein Hypochloritchlorid — lasse ich bis auf weiteres offen; vor der Hand kann man dasselbe als ein mechanisches Gemisch ansehen, was zur Erklärung der charakteristischen Reactionen und Begründung der gegebenen Gleichung fürs Erste genügen wird.[2])

Der Ausgangspunkt meiner Auffassung war die Reaction zwischen Natriumchlorid und unterchloriger Säure:

$$NaCl + HClO = NaOH + Cl_2,$$

welche eine umgekehrte Reaction des Chlors auf Aetznatron ist. In seiner Abhandlung „Zur Kenntniss des Ueberganges der unterchlorigen Salze in chlorsaure Salze“ [3]) bestreitet Foerster diese Reaction, indem er als Gegenbeweis auf eine von ihm bereitete Lösung der Zusammensetzung $NaCl + HClO$ hinweist. Die Verhältnisse sind aber in diesem Falle viel complicirter. Die Rückwirkung von NaCl auf HClO tritt in verschiedenen Concentrationen bei verschiedenem Chlorgehalt

---

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 30.

[2]) Nach meiner vorläufigen Mittheilung über diese Arbeit im Mai 1901 habe ich von Hrn. Eduard Jordis in Erlangen seine Thesen pro venia legendi erhalten, in welchen er auf Grund von Litteraturstudien bei der Bildung von Chlorkalk ebenfalls einen Gleichgewichtszustand annimmt und das Produkt als eine Combination von $Ca(OCl)_2$ und $CaCl_2$ auffasst.

[3]) Dies. Journ. [2] **63**, 165.

ein, wie es auch aus den Versuchen von Foerster zu ersehen ist. Bei 30 procent. Gehalt an NaOH sind die Lösungen von 2 Atomen Chlor auf 2 Mol. NaOH kaum haltbar, jeder Ueberschuss von Chlor über die Gleichung

$$2\,NaOH + 2\,Cl = NaCl + NaOCl + H_2O$$

bewirkt Zersetzung unter Bildung von Chlorat[1]), während in schwachen Lösungen unterchlorige Säure, nach der Gleichung

$$NaOH + Cl_2 = NaCl + HClO$$

und vielleicht auch noch gelöstes überschüssiges Chlor enthalten sein können.

Foerster nimmt nun an, dass die Chlorentwicklung beim Vermischen von Lösungen von Natriumchlorid und unterchloriger Säure eine Folge oder eine begleitende Reaction ist bei der Bildung von Chlorat, welche er durch Ionenreactionen in der Lösung erklärt. In Wirklichkeit aber ist die Chlorentwicklung eine selbständige Reaction, die gewöhnlich eine Oxydation der unterchlorigen Säure zu Chlorsäure oder Chlorat nach sich führen, unter speciellen Bedingungen aber auch selbständig vor sich gehen kann, ohne entsprechende Chloratbildung. Zu diesem Zweck muss das sich bildende Chlor sofort aus dem Reactionsgemisch weggeführt werden. In meinen früheren Versuchen erreichte ich dieses durch rasches Abdestilliren oder Abdampfen; dasselbe kann man aber auch in Lösungen in der Kälte erzielen, wenn man das Chlor durch Lösungsmittel entzieht, wobei der Vorgang auch quantitativ verfolgt werden kann. Ein gutes Lösungsmittel für Chlor ist Kohlenstofftetrachlorid, das nach A. Jakowkin[2]) aus wässrigen Lösungen Chlor mit dem Theilungscoëfficient 20 auszieht, auf schwache Lösungen unterchloriger Säure ohne Einwirkung ist.

Wenn die Chlorentwicklung beim Vermischen wässriger Lösungen von Natriumchlorid und unterchloriger Säure mit der Bildung von Chlorsäure oder Chloraten in Zusammenhang ist, muss der Gesammtgehalt von bleichendem Chlor, in Form von freiem Chlor und von unterchloriger Säure, in diesem Falle sich allmählich vermindern, entsprechend der Bildung

[1]) Foerster, dies. Journ. [2] 59, 65.
[2]) Z. f. phys. Chem. 29, 633.

einer äquivalenten Menge von Chlorsäure, im entgegengesetzten Falle aber muss die bleichende Kraft unverändert bleiben und nur von der unterchlorigen Säure auf freies Chlor ($HClO = 2Cl$) übergehen.

Zu einem Gemisch von wässriger unterchloriger Säure und Kohlenstofftetrachlorid, das sich in einem Scheidetrichter befand, wurde eine concentrirte Natriumchloridlösung zugefügt, der Trichterinhalt durchgeschüttelt, nach ein paar Minuten die untere Schicht von CCl_4 abgegossen, noch 2—3 mal mit CCl_4 ausgeschüttelt und sowohl die wässrige Flüssigkeit, als auch das Kohlenstofftetrachlorid auf Chlor mittelst $Na_2S_2O_3$ titrirt.

Zwei derartige Versuche gaben folgende Resultate:[1])

	Versuch I	Versuch II
HClO-Lösung	10 Ccm.	25 Ccm.
Gehalt an bleichendem Cl in Ccm. $Na_2S_2O_3$	61,3 „	66,2 „
Gehalt an bleichendem Cl in Grm.	0,2023 Grm.	0,2185 Grm.
Cl als HClO	0,10115 „	0,10425 „
Zugefügt eine 30 procent. NaCl-Lösung	50 Ccm.	100 Ccm.
Zur Extraction genommen CCl_4, zu je 50 Ccm.	150 „	200 „
$Na_2S_2O_3$ zur Titration von CCl_4	13,9 „	12,85 „
Gehalt von Cl_2 in CCl_4, in Grm.	0,0459 Grm.	0,0434 Grm.
$Na_2S_2O_3$ zur Titration der wässrigen Flüssigkeit	45,8 Ccm.	52,54 Ccm.
Darin bleichendes Chlor	0,1511 Grm.	0,1731 Grm.
Darin Cl als HClO	0,07555 „	0,08655 „

[1]) In diesen, wie auch in allen folgenden Versuchen wurde das bleichende Chlor durch Eingiessen aus einer Pipette einer abgemessenen Menge Flüssigkeit in eine mit HCl angesäuerte KJ-Lösung und Titriren mittelst $Na_2S_2O_3$ bestimmt. (CCl_4 wurde unmittelbar in eine angesäuerte KJ-Lösung gegossen); beim nachherigen Ansäuern, besonders in alkalischen Flüssigkeiten, sind die Resultate oft fehlerhaft. — Was die übrigen Bestimmungen betrifft, von denen später die Rede sein wird, so wurde zur Bestimmung des Gesammtchlorgehalts (HClO + HCl) die Flüssigkeit mit überschüssiger, HCl-freier Lösung von arseniger Säure versetzt, darauf mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor nach Volhard mit $AgNO_3$ und NH_4CNS titrirt. Zur Bestimmung der Chlorsäure wurden die Flüssigkeiten mit einer schwefelsauren Lösung von Eisenoxydulsulfat in einem Kolben mit Bunsen'schem Gummiventil erhitzt und das zurückgebliebene Eisenoxydulsalz in Gegenwart von Mangansulfat mit Kaliumpermanganatlösung titrirt, deren Titer durch Jodabscheidung aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung und Titriren des Jods mittelst der $Na_2S_2O_3$-Lösung bestimmt war. Sämmtliche Lösungen waren ungefähr $^1/_{10}$ normal.

Controllversuche, welche ganz unter denselben Bedingungen angestellt waren, mit reinem Wasser statt Kochsalzlösung, gaben nur minimale Cl_2-Extraction (0,7 Ccm. und 0,2 Ccm. $Na_2S_2O_3$-Lösung), was dadurch zu erklären ist, dass die HClO-Lösungen nicht genügend frisch waren.

Diese Versuche zeigen mit Deutlichkeit, dass hier eine Bildung von Chlorsäure nicht stattfindet, denn beinahe das ganze wirksame Chlor bleibt erhalten (ausser 0,0057 Grm. im ersten und 0,0032 Grm. im zweiten Versuch, entsprechend 1,6 und 0,9 Ccm. $Na_2S_2O_3$-Lösung; ein Versuchsverlust ist unter den gegebenen Bedingungen unvermeidlich und hängt von den mechanischen Operationen (Umgiessen der Flüssigkeiten u. s. w.) ab. Wenn sich das Chlor nach Gleichung

$$5\,HClO = HClO_3 + 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

oder auch

$$6\,HClO + NaCl = NaClO_3 + 3\,H_2O + 3\,Cl_2$$

bilden würde, müsste einer Abscheidung von 0,0459 Grm. und 0,0434 Grm. Cl_2 wenigstens ein ebenso grosser Gesammtverlust an wirksamem Chlor entsprechen, was aber gar nicht der Fall ist, sondern der Gesammtgehalt an wirksamem Chlor bleibt erhalten. — Die Summe des Chlors, das als HClO in der wässrigen Flüssigkeit verbleibt, und des in CCl_4 bestimmten freien Chlors überschreitet den ursprünglichen Chlorgehalt als HClO im ersten Versuche um 0,0203 Grm., im zweiten um 0,0257 Grm.[1]) Dieses überschüssige Chlor kann nur durch eine entsprechende Zersetzung des Natriumchlorids nach der Gleichung

$$NaCl + HClO = NaOH + Cl_2$$

unter Bildung von Aetznatron erklärt werden. In meinen früheren Versuchen habe ich auch durch Abdampfen die Anwesenheit des freien Alkalis bewiesen, in diesem Falle aber macht die Gegenwart der unterchlorigen Säure die Anwendung von Indicatoren unmöglich.

Diese Versuchsanordnung, durch welche die Rückwirkung der unterchlorigen Säure auf Natriumchlorid quantitativ bewiesen wird, giebt die Möglichkeit, den entsprechenden Gleich-

---

[1]) $(0{,}0459 + 0{,}07555) - 0{,}10115 = 0{,}0203$

und

$(0{,}0434 + 0{,}08655) - 0{,}10425 = 0{,}0257.$

gewichtszustand zwischen Chlor und Natriumhydroxyd näher zu untersuchen, was in nächster Zeit zu thun, ich auch beabsichtige.

Die Uebertragung dieser Verhältnisse auf festen Chlorkalk stösst natürlich auf Schwierigkeiten; in meiner nächsten Mittheilung hoffe ich aber zu beweisen, dass die Reactionen sich hier nicht zwischen festen Körpern abspielen, sondern in einem halbflüssigen Medium, d. h. in concentrirten Lösungen, die sich um die Partikeln der festen Produkte bilden.

Um die Umkehrbarkeit der Reaction zwischen Chlor und Kalk zu beweisen, d. h. die Möglichkeit der Reaction von rechts nach links nach der Gleichung

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O,$$

muss man den Einfluss aller drei Substanzen, die auf der rechten Seite der Gleichung auftreten, näher kennen lernen.

Zu Anfang will ich die Anwesenheit von unterchlorigsaurem Calcium im Chlorkalk zu beweisen suchen. Schon im Jahre 1879 hatten Schmitt und Goldberg[1]) durch Einwirkung von Chlorkalk auf wasserfreien Aethylalkohol den entsprechenden Ester der unterchlorigen Säure erhalten. Sie constatirten die Bildung einer explosiven, in Wasser unlöslichen Flüssigkeit, und untersuchten ihre Zersetzungsprodukte. Denselben Ester erhielt in reinem Zustande Sandmeyer[2]) durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder Natriumhypochlorit auf Aethylalkohol. Dieser Ester lässt sich nach Sandmeyer leicht mittelst Natriumhyposulfit in mit HCl angesäuerter KJ-Lösung, gleich der freien HClO, titriren. Ferner hatte ich Gelegenheit zu coustatiren, dass alkoholhaltiges Chloroform aus wässrigen Lösungen bedeutende Mengen unterchloriger Säure entzieht, so dass diese Reaction sogar zum Nachweis von Alkohol in Chloroform benutzt werden kann. Vollkommen reines Chloroform ist, gleich Kohlenstofftetrachlorid, gegen schwache wässrige Lösungen von HClO vollkommen indifferent; bei einem Gehalt von Alkohol absorbirt Chloroform unterchlorige Säure und scheidet dann aus neutraler Kaliumjodidlösung Jod aus; nach dem Entfärben

[1]) Dies. Journ. [2] 19, 393 und 24, 97.
[2]) Ber. 18, 1767 und 19, 857.

mit $Na_2S_2O_3$-Lösung werden beim Ansäuern neue Mengen Jod abgeschieden. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist die Löslichkeit von unterchloriger Säure in alkoholhaltigem Chloroform durch die Bildung des Esters C_2H_5OCl bedingt, denn die Chloroformlösungen sind, ebenso wie der reine Ester, ziemlich unhaltbar, während wässrige Lösungen von unterchloriger Säure in Wasser und ebenso eine Lösung von Chlormonoxyd, Cl_2O, in Kohlenstofftetrachlorid bedeutend haltbarer sind.

Dieses Verhalten von unterchloriger Säure zu alkoholhaltigem Chloroform benutzte ich zum Beweis, dass im Chlorkalk unterchlorigsaures Calcium enthalten ist, oder richtiger, ein Produkt, dass sich zu Wasser und Alkohol ebenso verhält, wie es vom Calciumhypochlorit zu erwarten ist, — dass nämlich bei abnehmendem Wassergehalt immer weniger HClO extrahirt wird.

Zu meinen Versuchen benutzte ich käuflichen Chlorkalk. Eine abgewogene Menge davon (1—2 Grm.) wurde in einer Stöpselflasche mit 50 Ccm. alkoholhaltigem Chloroform geschüttelt, nach 5 Minuten die Flüssigkeit durch ein trocknes Filter in eine mit HCl angesäuerte KJ-Lösung abgegossen, der Rückstand in der Flasche nochmals mit 50 Ccm. alkoholhaltigem Chloroform in derselben Weise bearbeitet; während des Abstehens des zweiten Aufgusses wurde der erste mit $Na_2S_2O_3$-Lösung titrirt, und so weiter, bis das Chloroform nur wenig Jod aus Jodkalium abschied, was nach 9—10 Extractionen eintrat; darauf wurde der Rückstand, nach Abdunsten des nachgebliebenen Chloroforms, wie gewöhnlicher Chlorkalk analysirt, — d. h. mit Wasser angerührt und in einen Messkolben umgegossen.

Eine derartige Versuchsanordnung war wegen der leichten Zersetzlichkeit des Unterchlorigsäureesters erforderlich, denn obgleich das Chloroform die Reaction auch abschwächt, sind doch die Lösungen wenig haltbar; was für Zersetzungsprodukte der Ester auch liefern würde, in jedem Falle findet eine Abspaltung von Chlorwasserstoff statt, der mit noch unzersetztem Ester Chlor bildet und folglich dessen wirksame Menge vermindert, ungefähr nach den Gleichungen:

$$CH_3CH_2OCl = CH_3CHO + HCl$$
$$HCl + CH_3CH_2OCl = CH_3CH_2OH + Cl_2,$$

oder auch kann der gebildete Chlorwasserstoff mit Calciumhydroxyd des Chlorkalks Chlorcalcium bilden und auf die Zusammensetzung des Rückstandes einen Einfluss ausüben. Ausserdem verliert auch eine abfiltrirte Lösung von CH_3CH_2OCl in Chloroform in mehreren Stunden ihre Fähigkeit, Jod aus Jodkalium abzuscheiden.

Bei einer Substanzmenge von 1—2 Grm. Chlorkalk entsprechen 1 % wirksamen Chlors 3—5 Ccm. der $Na_2S_2O_3$-Lösung; beim Lösen des Rückstandes in 250 Ccm. und Titriren von je 50 Ccm. dieser Lösung entsprechen also 1 % Chlor 0,6 Ccm. bis 1 Ccm. der Titrirflüssigkeit. Durch diese Zahlen wird die Genauigkeit der Bestimmungen ausgedrückt.

In den folgenden zwei Versuchen wurde Chlorkalk 9 bis 10 mal mit je 50 Ccm. einer Lösung von 5 Thln. wasserfreien Aethylalkohols (von Kahlbaum) in 95 Thln. Chloroform auf die angegebene Weise extrahirt und dabei folgende Resultate erhalten:

Bestimmt:	Ursprünglicher Chlorkalk	Extractionsrückstand Versuch I	Extractionsrückstand Versuch II
Bleichendes Chlor	34,13 %	8,72 %	6,57 %
Gesammtchlor (Cl als HClO + Cl als HCl), ausser Cl als $HClO_3$	36,42 „	23,97 „	22,78 „
Cl als $HClO_3$	0,14 „	0,16 „	0,14 „
Daraus berechnet:			
Cl als HClO	17,07 „	4,36 „	3,29 „
Cl als HCl	19,35 „	19,61 „	19,49 „
Verlust an bleichendem Chlor	—	25,41 „	27,56 „
Verlust an Cl als HClO	—	12,71 „	13,77 „

Wie aus diesen Versuchen zu sehen ist, beschränkt sich die Wirkung des Alkohols ausschliesslich auf $Ca(OCl)_2$, der Chlorgehalt als HCl bleibt unverändert. Was die Mengen des Chlors betrifft, welches thätsächlich in Chloroform übergegangen war, so berechnen sie sich nach dem Verbrauch von $Na_2S_2O_3$ zu 21,54 % wirksamen Chlors im ersten Versuch (statt 25,41 %) und 23,88 % (statt 27,56 %) im zweiten, was leicht zu erklären ist, da Cl als ClHO doppelt so viel $Na_2S_2O_3$ verbraucht, als freies Chlor, welches, wie oben erwähnt, sich durch Zersetzung des Esters bilden musste. Die Bestimmung der absoluten Chlormenge in Chloroformlösung war zu umständlich und auch zwecklos, da die Veränderung des Ex-

tractionsrückstandes die Reaction genügend charakterisirt; die Chloroformlösung wurde nur zur Controlle des Extractionsganges titrirt.

Wenn man das alkoholische Chloroform über Chlorkalk längere Zeit stehen lässt, z. B. über Nacht, verschwindet das wirksame Chlor beinahe vollständig, wahrscheinlich unter Bildung von Salzsäure neben Aldehyd und anderen Produkten, während der Salzsäuregehalt im Rückstand durch Neutralisiren des freien Kalks sich vergrössert, wie aus folgendem Versuch zu ersehen ist.

	Chlorkalk	Extractionsrückstand
Wirksames Chlor	34,13 %	3,26 %
Cl als HClO	17,06 „	1,63 „
Cl als HClO und HCl	36,42 „	26,26 „
Cl als HCl	19,36 „	24,63 „
Cl als $HClO_3$	0,14 „	0,16 „
Wirksames Chlor im Chloroform	—	0,42 „.

Bei einem grösseren Alkoholgehalt im Chloroform (20 Thle. wasserfreier käuflicher Alkohol auf 80 Thle. Chloroform) sind die Resultate weniger anschaulich, da ausser der Extraction von HClO augenscheinlich auch das Chlorcalcium aus dem Chlorkalk in Lösung geht, so dass der Rückstand auch an HCl ärmer wird, wie der folgende Versuch zeigt.

	Chlorkalk	Rückstand
Bleichendes Chlor	34,13 %	6,09 %
Gesammtchlor	36,42 „	19,41 „
Daraus berechnet:		
Cl als HClO	17,07 „	3,05 „
Cl als HCl	19,35 „	16,37 „
Verlust an bleichendem Chlor	—	28,04 „
Verlust an Cl als HClO . .	—	14,02 „
Verlust an Cl als HCl . . .	—	2,98 „

Da ausserdem der überschüssige Alkohol auch auf den Ester zersetzend einwirkt, wie specielle Versuche gezeigt haben, ist auch die Menge wirksamen Chlors im Chloroform kleiner — nur 15,84 %.

Man konnte vermuthen, dass die Wirkung des Calciumhypochlorits in directem Zusammenhang mit dem Wassergehalt der Materialien steht, da nämlich die unterchlorige Säure, die mit Alkohol den Unterchlorigsäureester bildet, allmählich durch

Hydrolyse des Salzes frei wird. Um dieses zu bestätigen, wurde einerseits Chlorkalk mit möglichst wasserfreiem Chloroform und Alkohol extrahirt, andererseits auch der Chlorkalk möglichst entwässert.

Zu diesem Zwecke wurde der Alkohol sorgfältig über Calciumoxyd getrocknet und über Natrium destillirt, Chloroform mit Chlorcalcium scharf getrocknet; extrahirt wurde wie früher, 10 mal mit einer Mischung von 5 Thln. Alkohol und 95 Thln. Chloroform. Der Chlorkalk wurde ungetrocknet angewandt.

	Nach früheren Versuchen	Streng entwässert. Alkohol und $CHCl_3$
Bleichendes Chlor im Rückstand	8,72 %	6,57 %	16,87 %
Bleichendes Chlor in der Lösung	21,54 „	23,88 „	10,16 „
Angewandter Chlorkalk	1,7220 Grm.	1,8850 Grm.	1,3495 Grm.

Endlich wurde entwässerter Chlorkalk angewandt. Zu diesem Zwecke wurde er bis gegen 110° getrocknet, wobei natürlich ausser Wasser auch Chlor und Sauerstoff entwich. Das Produkt hatte folgende Zusammensetzung:

Bleichendes Chlor	21,49 %
Gesammtchlor (HClO + HCl) . .	29,60 „
Cl als HClO	10,75 „
Cl als HCl	18,85 „
Cl als $HClO_3$	0,69 „.

Da die Versuche nur qualitativ sein sollten, wurde der Rückstand nicht untersucht, sondern nur der Gehalt an bleichendem Chlor in dem alkoholhaltigen Chloroform bestimmt; auf gegen 1 Grm. abgewogenen, getrockneten Chlorkalks wurden 100 Ccm. Chloroform angewandt. Die Ergebnisse waren folgende:

100 Ccm. getrocknetes $CHCl_3$ mit 5 % über Natrium destillirten Alkohols extrahirten an bleichendem Chlor	0,27 %
100 Ccm. $CHCl_3$ mit 5 % käuflichen wasserfreien Alkohols extrahirten an bleichendem Chlor	0,02 „.

Darauf wurde der getrocknete Chlorkalk schwach mit Wasser angefeuchtet und ebenso mit 100 Ccm. $CHCl_3$ mit 5 % Alkohol bearbeitet.

Extrahirt wurde bleichendes Chlor	7,46 %.

Wie auch zu erwarten war, hat der Wassergehalt einen entscheidenden Einfluss auf die Einwirkung von Chlorkalk

und folglich auch von dem darin enthaltenen Calciumhypochlorit auf Aethylalkohol. In Abwesenheit von Wasser findet keine Hydrolyse statt, und der Alkohol ist auf Chlorkalk ohne Wirkung.

Nachdem nun auf diese Weise die Anwesenheit von Calciumhypochlorit im Chlorkalk bestätigt worden war, musste die Möglichkeit der umgekehrten Bildungsreaction des Chlorkalks bewiesen werden, d. h. die Möglichkeit einer Chlorentwicklung aus Chlorkalk, wobei nach der Reaction

$$CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O = 2Ca(OH)_2 + 2Cl_2$$

das Chlor zu gleichen Theilen aus $CaCl_2$ und aus $Ca(OCl)_2$ sich bilden musste, unter Regeneration von freiem Calciumhydroxyd. Letzteres habe ich unmittelbar nicht bestimmt, da das Titriren von Basen in Gegenwart von unterchloriger Säure oder deren Salzen bedeutende Schwierigkeiten bietet, ich begnügte mich mit der Bestimmung des bleichenden Chlors und des Gesammtchlors in verschiedenen Proben.

Dass der Chlorkalk schon an und für sich Chlor entwickeln kann, lässt sich durch Schütteln mit Kohlenstofftetrachlorid konstatiren, welches Chlor auflöst, auf unterchlorige Säure aber ohne Wirkung ist.

Die quantitativen Versuche wurden folgendermaassen angestellt. Ein auf dem Wasserbade stehendes Kölbchen wurde mit einem Rückflusskühler versehen, das obere Ende des Kühlers mit zwei Vorlagen mit neutraler Jodkaliumlösung und darauf mit einer schwach wirkenden Wasserluftpumpe verbunden. Durch die zweite Bohrung des Pfropfens mündete in das Kölbchen ein Glasrohr, durch welches in die Flüssigkeit im Kölbchen ein Strom trockener, kohlensäurefreier Luft mittels der Pumpe durchgesogen wurde. Das Kölbchen wurde mit einer abgewogenen Menge Chlorkalk und je 10 Ccm. Kohlenstofftetrachlorid pro 0,1 Grm. Chlorkalk beschickt. Der Kolbeninhalt wurde unter Durchsaugen von Luft zum Sieden (78°) erhitzt. Nach Beendigung des Versuchs wurde das Kohlenstofftetrachlorid abfiltrirt, der Rückstand nach Abdunsten der Flüssigkeitsreste in Wasser suspendirt und analysirt. Die Flüssigkeit erhielt nur Spuren Chlor (0,1—0,2 Ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung) die zu der von Jodkalium absorbirten Chlormenge addirt wurden. Die Jodkaliumlösung enthielt ausser dem ent-

wickelten und absorbirten Chlor zuweilen Spuren unterchloriger Säure, denn nach dem Entfärben mit $Na_2S_2O_3$ und Ansäuern erforderte sie noch 1—2 Tropfen $Na_2S_2O_3$-Lösung. Die abgewogene Menge Chlorkalk betrug zwischen 1 und 2 Grm.

Auch beim blossen Erhitzen von Chlorkalk findet eine Chlorentwicklung statt, dieselbe ist aber bedeutend geringer und hört sehr bald, entsprechend der Wasserabscheidung, auf, so dass genaue Resultate nicht erhalten werden können. Die Gegenwart von Kohlentetrachlorid bewirkt eine weniger rasche Wasserabscheidung; andrerseits löst es das sich entwickelnde Chlor und entzieht es der Reactionssphäre, so dass eine Rückwirkung erschwert wird; der Luftstrom endlich entführt das Chlor dem siedenden Kohlenstofftetrachlorid und führt dasselbe in die Vorlagen mit Jodkalium. Dieses Alles erfordert auch die beschriebene complicirte Versuchsanordnung.

Drei Versuche von verschiedener Dauer gaben folgende Resultate (I — 1-stündiges Erhitzen, II — 2 Stunden, III — 3 Stunden).

	Ursprüngl. Chlorkalk	Rückstand I.	II.	III.	
Bleichendes Chlor	34,92	28,28	28,51	28,32	% (A)
Gesammtes Chlor (HClO + HCl)	36,73	31,10	31,39	31,47	„ (B)
Cl als HClO	17,46	14,15	14,26	14,16	„ (C)
Cl als HCl	19,27	16,96	17,13	17,31	„ (D)
Cl als $HClO_3$	0,16	0,18	0,20	0,15	„ (E)
Ausgeschiedenes Chlor (directe Bestimmung)	—	4,91	4,69	4,85	„ (F)
Berechneter Verlust an bleichendem Chlor	—	6,63	6,41	6,60	„ (G)
Versuchsverlust des Chlors [36,73 — (B + F)] . . .	—	0,72	0,65	0,41	„ (H)
Cl als HCl müsste betragen (19,27 — G : 2)	—	15,96	16,26	15,97	„ (J)
Zugekommenes Cl als HCl (D—J) in Folge der Reaction $Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + O_2$ . .	—	1,00	1,07	1,34	„ (K).

Da die Chloratmenge in den Fehlergrenzen variirt und folglich keine Chloratbildung stattfindet, kann dasselbe unberücksichtigt bleiben. Die Chlorentwicklung findet aus Chlorid und Hypochlorit statt, da die Mengen beider abnehmen, aber ausserdem geht eine Nebenreaction vor sich, — nämlich eine Sauerstoffentwicklung — nach der Gleichung $Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + O_2$. Dass sich beim Erwärmen von reinem Chlor-

kalk auf 78° Sauerstoff entwickelt, habe ich durch specielle Versuche controllirt, mittels Erwärmen von Chlorkalk auf diese Temperatur und Auffangen der Gase über Aetznatronlösung. In den beschriebenen Versuchen kennzeichnet sich die Sauerstoffentwicklung dadurch, dass der HCl-Gehalt im Rückstand zu gross gefunden wird (K), aber doch bedeutend kleiner als im angewandten Chlorkalk. Der Versuchsfehler (H) ist angesichts der groben Versuchsanordnung (zwei Korkpfropfen, Gummischlauchverbindungen) nicht sehr gross.

Nach der Gleichung

$$2\,Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$$

konnte man erwarten, dass überschüssiges Calciumchlorid die Chlorentwicklung fördern muss, wenn man nur annimmt, dass sich an den Berührungsstellen Lösungen bilden. Und in der That, schon beim Verreiben von Chlorkalk mit gekörnten Chlorcalcium tritt intensiver Chlorgeruch auf. Zu quantitativem Versuchen benutzte ich den eben beschriebenen Apparat. In das Kölbchen wurde eine abgewogene Menge Chlorkalk geschüttet und darauf etwa die 5-fache Menge gekörntes und zerriebenes Chlorcalcium. Durch Umschütteln des Kölbchens wurden beide Substanzen grob vermischt, Kohlenstofftetrachlorid eingegossen und wie früher unter Durchsaugen von Luft zum Sieden erhitzt (Versuch I). In Versuch II wurde das käufliche gekörnte Chlorcalcium zuvor mit etwa 20% Wasser vermischt und ebenso mit Chlorkalk und CCl_4 erhitzt; nachdem die Chlorentwicklung aufgehört hatte, wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, der Rückstand nach Abdunsten der letzteren mit Wasser angefeuchtet und nochmals mit CCl_4 bearbeitet. Die Resultate sind folgende:

Bleichendes Chlor im Chlorkalk = 34,92 %.

	I.	II.
Entwickeltes und in Jodkalium aufgefangenes Chlor	11,17	17,88 %
Der Rückstand von II, angefeuchtet, entwickelte nochmals Chlor	—	10,72 „
Im Ganzen wurde entwickelt Chlor		28,60 %.

Durch Zusatz von Chlorcalcium und entsprechende Regulirung des Wassergehalts und der Temperatur kann also der Gleichgewichtszustand zwischen $Ca(OH)_2$ und Cl_2 beliebig nach beiden Seiten hin geändert werden, wie es auch aus den Ver-

suchen von Ditz[1]) folgt, der einen Chlorkalk beinahe ohne freien Kalk (Verhältnis des freien Kalks zu dem gebundenen = 1 : 63) dargestellt hatte. Was die Rolle des Wassers betrifft, das in einzelnen Fällen, wie z. B. in Versuchen von Ditz, die Chlorabsorption fördert, in anderen, wie bei meinen Versuchen, eine Chlorentwicklung hervorruft, so steht dieselbe in Zusammenhang mit der Bildung verschiedener Hydrate des Chlorcalciums und den Temperaturen, bei denen diese Hydrate nach den Angaben von Bakhuis-Roozeboom[2]) in Lösungen und neue Hydrate zerfallen. Zu dieser Frage werde ich in der nächsten Mittheilung zurückkommen.

Darauf habe ich Versuche gemacht, durch Mischen von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium eine Substanz darzustellen, welche die charakteristischen Reactionen des Chlorkalks geben könnte.

Festes Chlorcalciumhypochlorit war von Kingzett[3]) mit einem grossen Krystallwassergehalt in Form von äusserst zersetzlichen Krystallen erhalten worden. Das Krystallwasser abzuscheiden, war ihm wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht gelungen. Nach Analogie mit Chlorkalk musste das wasserfreie Salz haltbarer sein. In Folge dessen versuchte ich das Salz in Abwesenheit von Wasser, d. h. durch Einwirkung von Chlormonoxyd auf trockenen gelöschten Kalk darzustellen. Obgleich auf diese Weise kein reines Salz zu erhalten war, konnte man doch die Bildung eines Produktes mit einem grösseren Gehalt an $Ca(ClO)_2$ neben unverändertem Kalk erwarten, was zu den weiteren Reactionen auch genügen würde.

Das Chlormonoxyd wurde auf gewöhnliche Weise dargestellt. Auf das vordere Ende des Rohres mit Quecksilberoxyd war ein kürzeres Glasrohr mittels Gyps dicht aufgelegt, welches eine dünne Schicht Calciumhydroxyd enthielt. Die Reaction geht unter Wasserabscheidung vor sich, nach der Gleichung:

$$Ca(OH)_2 + Cl_2O = Ca(ClO)_2 + H_2O.$$

Nach Beendigung der Reaction wurde die obere, feuchte Schicht des Reactionsproduktes abgenommen, im Exsiccator getrocknet, sorgfältig zerrieben und analysirt (Versuch I). In Ver-

[1]) Z. f. angew. Chem. 1901, 1. [2]) Z. f. physik. Chem. 4, 31.
[3]) Chem. News. 31, 113; 32, 21.

such II wurde eine Lösung von Chlormonoxyd in Kohlenstofftetrachlorid bereitet und mit Calciumhydroxyd geschüttelt, wobei sich ebenfalls Calciumhypochlorit bildete, aber mit einem grösseren Ueberschuss an Calciumhydroxyd. Beide Produkte wurden einzeln mit trockenem gekörnten Chlorcalcium im Mörser sorgfältig zerrieben, ungefähr in den Verhältnissen, wie diese beiden Salze im Chlorkalk enthalten sind.

Um die Identität dieser Mischungen mit Chlorkalk zu zeigen, benutzte ich die Reaction, welche am meisten für Chlorkalk charakteristisch ist und der Grund aller complicirten Hypothesen über dessen Constitution war, — nämlich die Einwirkung von Kohlensäure, welche nach Lunge nach der Gleichung: $Ca(OCl)_2 + CO_2 = CaCO_3 + Cl_2$,
oder richtiger nach der Gleichung:

$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2CO_2 + nH_2O = 2CaCO_3 + 2Cl_2 + nH_2O$$

vor sich geht. Nach Lunge erfordert die Reaction beim Chlorkalk feuchte Kohlensäure. Da die von mir bereiteten Gemische weniger Wasser, als gewöhnlicher Chlorkalk enthalten konnten, wurde die Reaction, wie auch zu erwarten war, nach einiger Zeit schwächer, und um dieselbe zu Ende zu führen, war es nöthig, die Substanz im Schiffchen 2—3 mal mit ein Paar Tropfen Wasser anzufeuchten. Da aber andererseits der Zusatz von Wasser schwer zu reguliren ist, bei überschüssigem Wasser aber die Kohlensäure, wie aus den Versuchen von Förster mit unterchlorigsaurem Natrium zu schliessen ist, eine Bildung von Chorat hervorruft, konnte dieselbe auch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Die chlorkalkähnlichen Gemische wurden im Schiffchen, das in einem Glasrohr lag und auf 70°—80° erhitzt wurde, mit salzsäurefreier Kohlensäure bearbeitet, die entweichenden Gase mit neutraler Jodkaliumlösung absorbirt.

Die Versuchsergebnisse sind folgende.

Zusammensetzung des Calciumhypochlorits.

	I.	II.
Bleichendes Chlor	61,29 %	35,29 %
Gesammtchlor (HClO + HCl) .	36,02 „	20,44 „
Folglich Cl als HClO	30,65 „	17,65 „
Folglich Cl als HCl	5,37 „	2,79 „
Cl als $HClO_3$	3,32 „ [1])	0,20 „.

[1]) Diese Zahl ist nicht direct bestimmt, sondern aus der Chloratmenge im Gemisch mit Chlorcalcium berechnet.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung:

$Ca(OCl)_2$	61,77 %	35,57 %
$CaCl_2$	8,40 „	4,36 „
$Ca(ClO_3)_2$	9,69 „	0,58 „
$CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, H_2O (Differenz)	21,14 „	59,49 „.

Nach dem Vermischen mit Chlorcalcium:

Bleichendes Chlor	36,96 %	24,48 %
Gesammtchlor	45,06 „	30,57 „
Folglich Cl als HClO	18,48 „	12,24 „
Folglich Cl als HCl	26,58 „	18,33 „
Cl als $HClO_3$	2,00 „	0,18 „
Von dem Cl als HCl sind gewesen im Hypochlorit	3,24 „	1,93 „
Zugefügt in Form von Chlorcalcium	23,34 „	16,40 „.

Daraus berechnet sich folgende Zusammensetzung der Gemische:

$Ca(OCl)_2$	37,24 %	24,66 %
$CaCl_2$	41,56 „	28,66 „
$Ca(ClO_3)_2$	5,84 „	0,53 „
$CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, H_2O (Differenz)	15,36 „	46,15 „.

Die Bearbeitung mit Kohlensäure gab folgende Resultate:

	Mischung I	Mischung II	
Ausgeschieden und absorbirt durch Jodkalium: Cl_2	32,97 %	15,76 %	(A)

Die Zusammensetzung des Rückstands:

Bleichendes Chlor	0,18 „	0,32 „	(B)
Gesammtchlor	10,85 „	12,83 „	(C)
Folglich Cl als HClO	0,09 „	0,16 „	(D)
Folglich Cl als HCl	10,76 „	12,67 „	(E)
Cl als $HClO_3$	2,42 „	1,43 „	(F)
Zugekommen Cl als $HClO_3$	0,42 „	1,25 „	(G)
Gewesen bleichendes Chlor	36,96 „	24,48 „	(H)
Berechneter Verlust (H − [A + B]) an bleichendem Chlor	3,81 „	8,40 „	(J)
Davon in Cl als $HClO_3$ umgewandelt (G × 6; $3HClO = 2HCl + HClO_3$, entsprechend $3Cl_2$)	2,52 „	7,50 „	(K)
Verlust des bleichenden Chlors als Sauerstoff ($Ca[OCl]_2 = CaCl_2 + O_2$, entsprechend $2Cl_2$; J—K)	1,29 „	0,90 „	(L)
Gewesen Chlor in allen Formen (HClO, HCl, $HClO_3$)	47,06 „	30,75 „	(M)
Nach dem Versuch gefunden Cl als Cl_2, HCl, HClO, $HClO_3$ (A + C + F)	46,24 „	30,02 „	(N)
Versuchsverlust an Chlor	0,82 „	0,72 „	(O).

Der Versuchsfehler (O) beträgt 0,7—0,8% Cl, was bei einer Substanzmenge von gegen 1 g ungefähr 2 Ccm. der $Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht. Dabei muss man noch berücksichtigen, dass Spuren von HClO, die im Versuche entweichen, beim Titriren der Jodkaliumlösurg sich nicht offenbaren, aber doch auf die Titrationsresultate eine geringe Wirkung ausüben; ausserdem musste der Rückstand mit Wasser verrieben werden, wobei es bei der Menge $CaCO_3$ schwer war, eine gleichmässige Flüssigkeit zu erhalten; die Bestimmung des Chlorats ist bei kleinen Mengen ungenau, alles dieses beeinflusst die Genauigkeit der Bestimmungen.

Da aber die abgeschiedene Chlormenge um mehrere Procent die Menge des Chlors im Hypochlorit übersteigt, scheint es mir erlaubt, den Schluss zu ziehen, dass das zugemischte Chlorcalcium an der Chlorentwicklung, unter Bildung von $CaCO_3$, Theil nimmt, ganz in Uebereinstimmung mit meinen früheren Folgerungen und dass also zwischen einem Gemisch von trockenem $CaCl_2$ und $Ca(OCl)_2$ und technischem Chlorkalk in Reactionen kein Unterschied zu finden ist.

Die Rolle des Wassers und einige andere, dem Chlorkalk analoge Combinationen werde ich in der nächsten Mittheilung besprechen.

St. Petersburg, Chemisches Laboratorium des Technologischen Instituts, $\frac{\text{25. Februar}}{\text{10. März}}$ 1902.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

L. Beiträge zur Kenntniss des Acetessigesters und seiner Abkömmlinge;

mitgetheilt von

E. von Meyer.

Obgleich es kaum organische Verbindungen giebt, die so eingehend untersucht sind, wie der Acetessigester und seine Abkömmlinge, so finden sich doch in diesem Gebiete noch manche Lücken. Die Bildungsweise des Acetessigesters selbst ist noch nicht völlig aufgeklärt, ebenso manche Reactionen, deren Verlauf ein unerwarteter ist.

Die folgenden Mittheilungen mögen zur Lösung einiger Fragen solcher Art anregen.

1. Zur Entstehung des Acetessigesters;

von **Alfr. Friessner.**

Der Vorgang bei der Einwirkung von Natrium auf Essigester ist zwar eingehendst untersucht, jedoch finden sich keine genauen Angaben über die Menge des dabei frei werdenden Wasserstoffs; Ladenburg[1]) giebt nur an, dass ein Theil der berechneten Quantität Wasserstoff zur Entwicklung gelangt. Daher wurden folgende Messungen des letzteren ausgeführt und zugleich die Ausbeuten an Acetessigester bestimmt:

Ein Rundkolben ($^1/_2$ Liter fassend), mit Kühler und angeschlossenem Glasrohr gasdicht verbunden, dessen umgebogenes Ende unter einen mit Wasser gefüllten graduirten Cylinder geführt war, nahm jedesmal die in der Tabelle verzeichneten Mengen Natrium und Essigester auf; nach vollendeter Reaction wurde das Gasvolumen festgestellt, und der Kolbeninhalt in bekannter Weise auf Acetessigester verarbeitet. Die Ergebnisse waren folgende:

Versuch:	I	II	III
Natrium	11,5 Grm.	11,5 Grm.	11,5 Grm.
Essigester	115 „	88 „	115 „
Volumen des Wasserstoffs .	2100 Ccm.	2190 Ccm.	1920 Ccm.
H in Procenten der berechneten Menge	35 %	36,5 %	32 %
Acetessigester in Grm. . .	24,3 Grm.	26 Grm.	22,6 Grm.
in Procenten der aus dem Na berechneten Menge . .	38,4 %	40 %	34,4 %.

Der Menge des Wasserstoffs war also die Ausbeute an Acetessigester nahezu proportional. Hiernach liegt die An-

[1]) Ber. 3, 805.

nahme nahe, dass der fehlende Wasserstoff Nebenreactionen (Reductionen) herbeigeführt habe, durch welche die Entstehung grösserer Mengen Acetessigester verhindert wurde. — Um solche störende Wirkungen des Wasserstoffs auszuschliessen, wurden verschiedene Versuche angestellt, bei denen — unter mannigfach veränderten Bedingungen — nur Essigester und scharf (im Wasserstoffstrom) getrocknetes Natriumäthylat aufeinander zur Einwirkung gelangten, gemäss der Gleichung:

$$2\,CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5ONa = \begin{matrix} CH_3CONa \\ \| \\ CH.COOC_2H_5 \end{matrix} + 2\,C_2H_5OH.$$

Auch hierbei betrug die Ausbeute an Acetessigester, sogar im günstigsten Falle, nur 31% der berechneten, und zwar bei Anwendung der obiger Gleichung entsprechenden Mengen, deren Wechselwirkung zuerst bei Zimmertemperatur, dann durch 2stündiges Erwärmen auf siedendem Wasserbade erfolgt ist. Wird nicht erwärmt, so sinkt die Ausbeute stark, noch mehr, wenn man zu hoch (über 140°) erhitzt. Auch geringe Mengen Aetznatron setzen sie bedeutend herab.

Aus der Unmöglichkeit, die Ausbeute über 40% zu steigern, kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, dass es sich hier um einen Gleichgewichtszustand zwischen Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukten handelt. Unter Benutzung der bekannten Claisen'schen Anschauung könnte man folgende Gleichgewichtsgleichungen aufstellen:

$$CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5ONa \rightleftarrows CH_3C(ONa)(OC_2H_5)(OC_2H_5)$$

und

$$CH_3C(ONa)(OC_2H_5)(OC_2H_5) + CH_3COOC_2H_5 \rightleftarrows \begin{matrix} CH_3C{-}ONa \\ \| \\ CH.COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Bisher hat man gerade jenes Additionsprodukt:

$$CH_3C(ONa)(OC_2H_5)_2$$

nicht bestimmt nachweisen können; daher ist es auch nicht möglich, diesen Gleichgewichtszustand durch Feststellung der entsprechenden Constanten scharf zu charakterisiren. Die vorstehende Erörterung mag auch nur als Hypothese im Sinne der Lehre vom chemischen Gleichgewicht gelten.

2. Einwirkung von p-Toluolsulfonchlorid auf Natriumacetessigester;

von Th. von Findeisen.

Die Annahme, dass die Wechselwirkung von Natriumacetessigester und Halogenverbindungen (Alkyl-, Acidyl-Chlo-

riden u. s. w.) stets zur Bildung von C-alkylirten, bezw. C-acidylirten Abkömmlingen des Acetessigesters führe, wurde zuerst durch A. Michael's[1]) Beobachtung hinfällig, nach der durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natriumacetessigester Carbäthoxycrotonsäureester entsteht:

$$CH_3C{-}O{-}(COOC_2H_5)$$
$$\|$$
$$CH.COOC_2H_5$$

Michael versuchte, verschiedenen Reactionen dieser Art eine Deutung zu geben, indem er zunächst eine Addition der betr. Halogenverbindung an Natriumacetessigester und sodann eine Abspaltung von Halogen-Natrium annahm; von der relativen Positivität, resp. Negativität der mit Halogen verbundenen Radicale ist dann der Verlauf der Reaction abhängig.

Da nun in den Sulfonsäurechloriden das Chlor mit einem sehr stark elektronegativen Radical verbunden ist, war die Frage nach dem Verhalten solcher zu Natriumacetessigester von Interesse. In der That hat sich gezeigt, dass bei Anwendung von p-Toluolsulfonchlorid die Reaction nach zwei Richtungen hin verläuft: Einmal bildet sich unter Abscheidung von Chlornatrium p-Toluolsulfonacetessigester (wahrscheinlich das O-Derivat), welcher in Folge leichter Zersetzbarkeit nicht gefasst werden konnte; ein anderer Theil des Natriumacetessigesters (etwa die Hälfte) reagirt überraschender Weise mit dem Chlorid unter Bildung von p-toluolsulfinsaurem Natrium und α-Chloracetessigester. Die beiden Reactionen können in ihrem Endergebniss ohne Formulirung von Zwischenprodukten, durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

I. $CH_3C(ONa){=}CHCOOC_2H_5 + C_7H_7SO_2Cl = NaCl + CH_3C.(OSO_2C_7H_7) = CHCOOC_2H_5.$

II. $CH_3C(ONa){=}CHCOOC_2H_5 + C_7H_7SO_2Cl = C_7H_7SO_2Na + CH_3CO.CHCl.COOC_2H_5.$

Die Reaction wurde, wie folgt, ausgeführt: 10 Grm. Natrium wurden mit 56 Grm. Acetessigester in absolutem Aether zusammengebracht; nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung gab man 70 Grm. reines p-Toluolsulfonchlorid (in Aether oder Ligroïn) hinzu und erwärmte, so dass ein grosser Theil des Aethers verdampfte. Beim Absaugen des festen Produktes von dem flüssigen Theil machte sich ein sehr stechender Geruch geltend. Das erstere bestand nur zum Theil aus Chlornatrium, enthielt noch p-toluolsulfinsaures Natrium, sowie eine grosse Menge einer anderen organischen Verbindung (s. w. u.). Die in einem aliquoten Theile bestimmte Menge Chlor zeigte an, dass gegen

[1]) Dies. Journ. [2] 37, 486.

45 % des im Chlorid enthaltenen Halogens Chlornatrium geliefert hatten. Durch Zusatz von Salzsäure zu der wässrigen Salzlösung fiel p-Toluolsulfinsäure aus, die an ihrem Schmelzpunkte (85°), an ihren Reactionen und an der Bildung ihres charakteristischen Anilinsalzes (Schmelzp. 118°) erkannt wurde. — Die Salzlösung enthielt aber noch eine grosse Menge p-toluolsulfonsaures Natrium, welches aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes (der Salzlösung) in Blättchen krystallisirt erhalten wurde:

0,2315 Grm. desselben gaben 0,0833 Grm. Na_2SO_4 = 11,65 % Na berechnet für $C_7H_7SO_2ONa$: 11,85 %.

Die sorgfältig und mehrmals ausgeführte Destillation des flüssigen, ätherhaltigen Produktes unter 20—25 mm Druck ergab wesentlich zwei Fractionen: eine zwischen 81° und 83° übergehende = Acetessigester und eine bei 108°—110° destillirende = α-Chloracetessigester.

Die letzere zeigt den bekannten scharfen Geruch und die eigenthümliche Reaction mit Eisenchlorid (intensiv violette Färbung), die dem α-Chloracetessigester eigen sind. Die Analyse ergab nahezu darauf stimmende Werthe:

0,244 Grm. des Oels lieferten 0,4016 Grm. CO_2 und 0,125 Grm. H_2O, entspr. 44,8 % C und 5,69 % H, berechnet 43,9 % C und 5,48 % H.

Wir erhalten aus den Befunden folgendes Gesammtbild der Reaction:

Ein Theil der Ingredienzien (etwa die Hälfte) wirkt nach Gleichung I (s. ob.) aufeinander ein. Der entstandene p-Toluolsulfonacetessigester setzt sich aber mit noch vorhandenem Natriumacetessigester um in seine Natriumverbindung und in Acetessigester:

$$CH_3C(OSO_2C_7H_7):CHCOOC_2H_5 + CH_3C(ONa):CHCOOC_2H_5 = CH_3C(OSO_2C_7H_7):CNa.COOC_2H_5 + CH_3CO.CH_2COOC_2H_5.$$

Durch Behandeln mit Wasser zerlegt sich die hypothetische Natriumverbindung in p-toluolsulfonsaures Natrium und Acetessigester. So erklärt sich befriedigend das Auftreten dieser beiden Produkte.

Die andere Phase der Reaction (II) beginnt muthmaasslich mit der Anlagerung des p-Toluolsulfonchlorids an den Natriumacetessigester, und zwar wird diese, in Folge der stark elektronegativen Natur des Radicals ($C_7H_7SO_2$) so geschehen, dass letzteres an das β-C-Atom, das Chlor an das α-C-Atom sich anlagert:

$$CH_3C(ONa):CHCOOC_2H_5 + C_7H_7SO_2Cl = CH_3C\begin{matrix}ONa\\SO_2C_7H_7\end{matrix}.CHCl.COOC_2H_5.$$

Sodann spaltet sich aus dem primären Produkte p-toluol-

sulfinsaures Natrium ab, und es entsteht α-Chloracetessigester:

$$CH_3C(ONa)(SO_2C_7H_7).CHCl.COOC_2H_5 = NaSO_2C_7H_7 + CH_3CO.CHCl.COOC_2H_5.$$

Hierdurch erklärt sich zwanglos die Bildung der verschiedenen Produkte der untersuchten Reaction, deren Verlauf überraschend ist.

Die zweite Phase der Reaction (II) kann nur durch Annahme der Enolform für den Natriumacetessigester erklärt werden. — Die Untersuchung der Einwirkung anderer Sulfonsäurechloride auf Na-Acetessigester ist in Angriff genommen.

3. Ueber einen neuen Diacetylbernsteinsäureester;

von **Alfr. Friessner.**

Der schon lange bekannte symmetrische Diacetylbernsteinsäureester wird durch Wechselwirkung von Natriumacetessigester und Jod erhalten:[1])

$$2\,CH_3CO.CHNa.COOC_2H_5 + J_2 = 2\,NaJ + \begin{matrix} CH_3CO.CH.COOC_2H_5 \\ | \\ CH_3CO.CH.COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Der Versuch, Diacetylbernsteinsäureester aus dem bekannten Monoacetylbernsteinsäureester[2]) durch Acetylirung (Na + Chloracetyl) darzustellen, führte zu einer isomeren Verbindung, die wohl als asymmetrisch constituirt aufzufassen ist:

$$\begin{matrix} (CH_3CO)_2.C.COOC_2H_5 \\ | \\ H_2C.COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

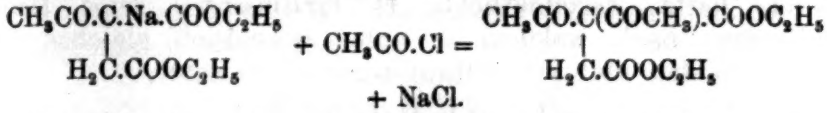
Aequimolekulare Mengen Acetylbernsteinsäureester (86 Grm.), Natrium (9,2 Grm. in Drahtform) und Acetylchlorid (31 Grm.) wurden in Aether (200 Grm.) zur Wechselwirkung gebracht; die Reaction tritt schnell ein und wird durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Chlornatrium hatte sich in der berechneten Menge gebildet. Durch Destillation des Aetherrückstandes erhielt man 35 Grm. einer Fraction zwischen 270° und 280°, als schwach gelbliches Oel, das in Wasser und Alkalien unlöslich war und keine Reaction mit Eisenchlorid gab. Der bei 275° siedende Haupttheil ergab bei der Analyse auf die Formel eines Diacetbernsteinsäureesters stimmende Werthe:

0,1397 Grm. lieferten 0,2855 Grm. CO_2 und 0,0915 Grm. H_2O.

	Berechnet auf $C_{12}H_{18}O_6$:	Gefunden:
C	55,8	55,7 %
H	7,0	7,2 „.

[1]) Rügheimer, Ber. 7, 892. [2]) Conrad, Ann. Chem. 188, 218.

Wahrscheinlich liegt der asymmetrische Diacetbernsteinsäureester vor, der beide Acetyle an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, und dessen Entstehung aus folgender Gleichung erhellt:

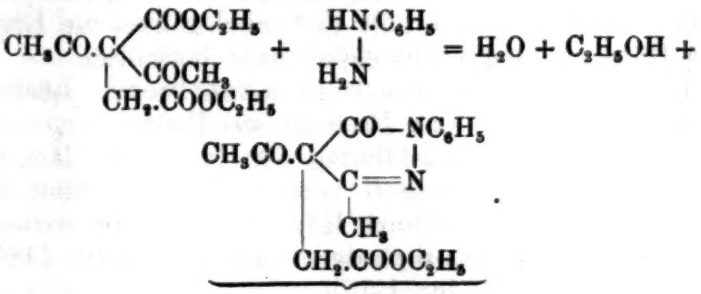


Zu Gunsten dieser Auffassung kann die Bildung eines Pyrazolonderivates aus dem Ester und Phenylhydrazin herangezogen werden. Erwärmt man molekulare Mengen beider gelinde, so scheiden sich aus dem Produkte gelbbraune Krystalle ab, und die Masse erstarrt allmählich. Durch Waschen derselben mit Ligroïn und Umkrystallisiren daraus erhält man weisse Krystalle von 79° Schmelzpunkt, die bei der Analyse Werthe — der Formel $C_{16}H_{18}N_2O_4$ entsprechend — gaben:

I. 0,1446 Grm. lieferten 0,3363 Grm. CO_2 und 0,0771 Grm. H_2O.
II. 0,1553 Grm. lieferten 0,3565 Grm. CO_2 und 0,0823 Grm. H_2O.
I. 0,1449 Grm. lieferten 0,01372 Grm. N.
II. 0,1541 Grm. lieferten 0,0149 Grm. N.

	Berechnet:	Gefunden:	
C	63,60	63,43	63,30 %
H	6,00	6,06	6,10 „
N	9,30	9,40	9,50 „

Auch bei Anwendung der doppelten Menge Phenylhydrazin wurde nur obiger Körper gefasst, dessen Entstehung folgendermaassen formulirt werden kann:



Untersuchungen aus dem organisch-chemischen Laboratorium der K. S. Technischen Hochschule zu Dresden.

LI. Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester;

von **Hans Mehner.**

Kurz nach meiner Publication[1]) über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester, die zur Bildung des Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylesters,

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 244.

$$CH_2\begin{<}NH.C_6H_4.COOCH_3\\NH.C_6H_4.COOCH_3\end{>},$$

geführt hatte, veröffentlichte H. Erdmann[1]) seine Beobachtungen, nach welchen er unter wesentlich gleichen Bedingungen den Methylenanthranilsäuremethylester,

$$CH_2{=}N.C_6H_4.COOCH_3,$$

erhalten zu haben glaubte. Derselbe brachte darauf eine weitere Notiz[2]) über die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester, worin er noch eine weitere Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_{17}H_{18}O_4N_2 + H_2O$$

beschreibt und angiebt, dass die Einwirkung von Formaldehyd auf Anthranilsäuremethylester in drei Phasen verlaufe:

1. Bildung des Methylenanthranilsäuremethylesters,
2. Bildung der Verbindung $C_{17}H_{18}O_4N_2 + H_2O$,
3. Bildung des Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylesters.

Nun ist aber nach A. Eibner[3]) die Diphenaminverbindung immer das erste Einwirkungsprodukt des Formaldehyds auf ein Amin, und es musste demnach zweifelhaft erscheinen, dass der Methylenanthranilsäuremethylester die erste Phase der oben genannten Reaction bildet, wie dies Erdmann[4]) angiebt.

Ich habe deshalb die Erdmann'schen Versuche sowie die meinigen genau wiederholt und möchte über die Ergebnisse meiner Untersuchung nachstehend kurz berichten.

Arbeitete ich wie früher in alkoholischer Lösung und krystallisirte das erhaltene Produkt aus Benzol um — das ich wegen der schöneren Ausbildung der Krystalle dem Chloroform und Schwefelkohlenstoff vorziehe — so erhielt ich wie früher die schönen monoklinen Krystalle des Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylesters vom Schmelzp. 116°—118° (bei raschem Erhitzen bis 120°).

0,2441 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,5826 Grm. CO_2 und 0,1317 Grm. H_2O.

Berechnet für	C	H
$C_{17}H_{18}O_4N_2$:	64,9	5,8 %
$C_9H_9O_2N$:	66,3	5,6 „
Gefunden:	65,1	6,0 „.

Im Exsiccator über Schwefelsäure verliert die Substanz nicht an Gewicht.

Beim Verfahren nach der Erdmann'schen Vorschrift erhielt ich ein Produkt, das aus Chloroform dieselben Krystalle liefert, wie der Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethyl-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 387.
[2]) Das. 63, 569.
[3]) Ann. Chem. 302, 348.
[4]) Dies. Journ. [2] 63, 572.

ester (allerdings in kleinerer Ausbildung) vom Schmelzpunkt 116°—118° (auch hier beobachtet man bei raschem Erhitzen bisweilen 120°). Zur Analyse gelangten Proben von zwei verschiedenen Darstellungen, die Resultate stimmen auch hier auf die Diphenaminverbindung.

I. 0,2120 Grm. Subst. gaben 0,5047 Grm. CO_2 u. 0,1125 Grm. H_2O.
II. 0,2208 Grm. Subst. gaben 0,5250 Grm. CO_2 u. 0,1176 Grm. H_2O.

Berechnet für	C	H
$C_{17}H_{18}O_4N_2$:	64,9	5,8 %
Gefunden:		
I.	64,9	5,9 „
II.	64,9	6,0 „.

Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert die Substanz nicht an Gewicht.

Aber auch beim Arbeiten unter Eiszusatz und nachträglichem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhielt ich dasselbe Produkt.

0,2217 Grm. Subst. gaben 0,5284 Grm. CO_2 und 0,1160 Grm. H_2O.

Berechnet für	C	H
$C_{17}H_{18}O_4N_2$:	64,9	5,8 %
Gefunden:	65,0	5,9 „.

Auch diese Substanz verliert beim Trocknen über Schwefelsäure nicht an Gewicht.

Darnach muss der Methylenanthranilsäuremethylester als auf dem beschrittenen Wege nicht entstehend betrachtet werden.

Auch das Additionsprodukt von 1 Mol. Formaldehyd und 2 Mol. Anthranilsäuremethylester konnte ich nicht erhalten, stets bekam ich nur die Diphenaminverbindung. Allerdings giebt Erdmann die Versuchsbedingungen, unter denen er es erhielt, nicht genau an, so dass ich dieselben auch nicht genau innehalten konnte.

Das auffallend starke Elektrischwerden beim Zerreiben der Substanz, das Erdmann hervorhebt, habe ich an meinem Produkt schon früher beobachtet, darauf aber zunächst kein Gewicht gelegt, da auch andere stickstoffhaltige Stoffe dasselbe zeigen. Wer jemals Amidine unter den Händen gehabt hat, wird sich dieses Phänomens erinnern, das sie fast ausnahmslos aufweisen. Nach der ganzen Beschreibung des „Methylenanthranilsäuremethylesters“ erschien es mir nicht zweifelhaft, dass Erdmann dasselbe Produkt unter den Händen gehabt hat wie ich.

Nach allem muss ich als einziges genauer bekanntes Einwirkungsprodukt von Formaldehydlösung auf Anthranilsäuremethylester (ohne Anwendung eines Condensationsmittels) den Diphenylmethylendiamindicarbonsäuredimethylester,

$$CH_2\begin{<}NH.C_6H_4.COOCH_3\\NH.C_6H_4.COOCH_3\end{>},$$

betrachten. Den Methylenanthranilsäuremethylester muss ich nach wie vor als noch nicht bekannt ansehen. Die Bildungsweise der Substanz

$$C_{17}H_{18}O_4N_2 + H_2O$$

ist noch nicht genau bekannt.

Demgemäss kann ich auch der Erdmann'schen Angabe über den wahrscheinlichen Reactionsverlauf zwischen Formaldehydlösung auf Anthranilsäuremethylester nicht beipflichten, ebenso wenig der Notiz, dass die drei verschiedenen Produkte einheitliche Mischkrystalle bilden sollen. Meine früheren analytischen Schwierigkeiten erklären sich nicht aus diesem Umstande, sondern aus der Thatsache, dass die Diphenaminverbindung bei der höheren Temperatur, die ich seiner Zeit zum Trocknen anwandte, theilweise Zersetzung erleidet.

So verloren 1,2242 Grm. Substanz bei dreistündigem Erhitzen auf 110° 0,0671 Grm. an Gewicht.

Dass man unter wesentlich modificirten Bedingungen aus Formaldehyd und Anthranilsäuremethylester andere Reactionsprodukte erhält, ist schon früher von mir[1]) angedeutet und neuerdings durch C. Goldschmidt[2]) genauer dargelegt worden.

Notiz über einige Säurederivate des 2,3-Methoxynaphtols;

von R. Engelhardt.

Gelegentlich einiger Versuche in der Reihe der Naphtylester wurden auch die Säureester des 2,3-Dioxynaphtalinmonomethyläthers dargestellt. Man kann diese Ester mittelst der bekannten Verfahren zur Darstellung von Säureestern gewinnen. Das 2,3-Methoxynaphtol schmilzt bei 109°. Sein Benzoat $C_6H_5.COO.C_{10}H_6.OCH_3$ krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmelzp. 133°, das Salicylat in feinen Nadeln vom Schmelzp. 138° und das Valerianat in weissen, weichen Blättchen, die den Schmelzp. 76° zeigen. Das Acetat krystallisirt aus Eisessig in bei 117° schmelzenden Nadeln, das Phosphat schmilzt wenig scharf über 275°. Leitet man Phosgen in eine Lösung des 2,3-Methoxynaphtols in wässriger Natronlauge, so resultiren zwei Körper, deren einer vom Schmelzp. 82° sehr leicht in heissem Alkohol sich löst, während der andere vom Schmelzp. 186° in diesem sehr schwer löslich ist, leicht dagegen in heissem Benzol und Chloroform. Welchem der beiden Produkte, die beide beim Verseifen wieder Methoxynaphtol geben, die Constitution des Carbonats zukommt, soll noch untersucht werden.

[1]) Dies. Journ. [2] 63, 258. [2]) Chem.-Zeitung 1902, 179.

Beitrag zur Kenntniss der Flechten und ihrer charakteristischen Bestandtheile;

von

O. Hesse.

(Siebente Mittheilung.)

Im Anschluss an meine 6. Mittheilung über Flechten und ihre charakteristischen Bestandtheile[1]) erlaube ich mir das Folgende hier niederzulegen.

Usnea ceratina. Ach.

Diese Flechte, welche früher[2]) aus dem südlichen Schwarzwald stammte und einen Gehalt an d-Usninsäure, Barbatinsäure und Barbatin ergab, wurde jetzt auf javanischen Chinarinden gesammelt. Die Extraction der gröblich zerkleinerten Flechte erfolgte in der früher angegebenen Weise[3]) mit Aether und wurde dabei eine krystallinische Ausscheidung erhalten, welche nach der Behandlung mit Benzolligroïn (1 Benzol : 9 Ligroïn) aus Usnarsäure bestand. Dabei ging die vorhandene d-Usninsäure in das Benzolligroïn über.

Die Kaliumbicarbonatlösung, welche mit der von der vorigen Ausscheidung getrennten Aetherlösung geschüttelt worden war, wurde mit Salzsäure übersättigt und die Fällung mit Aether aufgenommen. Bei der Destillation des Aethers hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, welcher, mit wenig Benzolligroïn in der Wärme behandelt, an dieses einen kleinen Rückhalt von d-Usninsäure abgab. Der nunmehrige Rückstand wurde mit wenig heissem Alkohol behandelt, wobei etwas Usnarsäure zurückblieb, während die Lösung auf Zusatz von heissem Wasser eine Säure in feinen weissen Nadeln gab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter folgendem Zusatz von heissem Wasser rein erhalten wurde und sich als identisch mit Parellsäure erwies.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 521.

[2]) Ann. Chem. **284**, 159; dies. Journ. [2] **57**, 243.

[3]) Dies. Journ. [2] **57**, 234.

0,148 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0063 Grm. H_2O.
0,1417 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,3175 Grm. CO_2 und 0,051 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_9 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,18	4,25 %
	$C_{21}H_{16}O_9$:	
C	61,14	61,10 „
H	3,92	4,03 „.

Die Menge von Parellsäure, welche aus dieser Flechte erhalten wurde, war verhältnissmässig sehr gering.

Aus der Aetherlösung, welche mit Kaliumbicarbonat gewaschen worden war, wurde bei der Destillation ein krystallinischer Rückstand erhalten, der nach der Extraction mit heissem Benzolligroïn, wodurch eine kleine Menge d-Usninsäure, die derselbe enthielt, entfernt werden konnte, mit wenig lauwarmem Alkohol behandelt wurde, um färbende Substanzen und etwas Pflanzenwachs zu beseitigen. Dieser Rückstand wurde nun in heissem Alkohol gelöst, aus welchem sich sodann beim Erkalten kleine weisse Krystalle abschieden, welche bei 226° schmolzen und deren alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid purpurviolett färbte. Diese Substanz ist also verschieden vom Barbatin und Usnarin, sie mag vorläufig mit Ceratin bezeichnet werden. Leider erlaubte die Menge dieser Substanz keine weitere Untersuchung derselben.

Als Bestandtheil dieser auf javanischen Chinarinden gewachsenen Flechte wurde somit d-Usninsäure, Usnarsäure, Parellsäure und Ceratin ermittelt.

Usnea barbata α) florida (L.). Fr.

Die früher im Schwarzwald gesammelte Flechte[1]) ergab bekanntlich einen Gehalt an d-Usninsäure, Usnarsäure und Alectorsäure, letztere jedoch in sehr geringer Menge. Ob diese Flechte noch andere krystallisirbare Stoffe enthielt, konnte damals wegen Mangel an Material nicht ermittelt werden.

Die zu meiner jetzigen Untersuchung dienende Flechte wurde auf ceylonischen Chinarinden gesammelt und davon eine

[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 437.

ziemliche Menge zusammengebracht. Diese Flechte wurde in der eben angegebenen Weise untersucht und als Bestandtheile derselben d-Usninsäure, Usnarsäure, Parellsäure und Usnarin ermittelt. Der Gehalt dieser Flechte an Parellsäure war nicht unbedeutend.

Usnea barbata β) hirta (L.). Fr.

Diese Flechte stammt ebenfalls von ceylonischen Chinarinden und wurde gleichzeitig mit der vorigen Flechte, die sie begleitet, gesammelt. Bei der betreffenden Aetherextraction schied sich eine ansehnliche Krystallpartie aus, welche aus Usnarsäure mit kleinen Mengen d-Usninsäure bestand. Wurde dann die Aetherlösung mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, so schied sich sofort eine krystallinische Fällung aus, die von der wässrigen Kaliumbicarbonatlösung, die neben etwas Usnarsäure noch Spuren von d-Usninsäure enthielt, getrennt wurde. Die nun aus dieser Fällung mittelst Salzsäure und Aether abgeschiedene Säure erwies sich als identisch mit Barbatinsäure.

Aus der mit Kaliumbicarbonat behandelten Aetherlösung wurde bei der Destillation ein hellkrystallinischer Rückstand erhalten, aus welchem zunächst durch wenig heisses Benzolligroïn ein Gehalt an d-Usninsäure, dann durch kochendes Benzol Usnarin abgeschieden wurde. Beim Erkalten der letzteren Lösung schied sich eine flockige amorphe Substanz ab, nach deren Beseitigung die Lösung verdunstet wurde. Der krystallinische Rückstand wurde dann in wenig heissem Alkohol gelöst, bei dessen Erkalten die Substanz in hübschen platten farblosen Nadeln krystallisirte, welche bei 180° schmolzen und deren alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid braunroth färbte, somit Usnarin war.

Als Bestandtheile dieser ceylonischen Flechte sind daher ermittelt worden: d-Usninsäure, Usnarsäure, Barbatinsäure und Usnarin.

Alectoria articulata (Link)

von Chinarinden aus Java und Jamaica ergab, mit Aether extrahirt, ganz wenig d-Usninsäure und in sehr geringer Menge Usnarsäure. Letztere blieb bei der Behandlung des

Aetherrückstandes mit heissem Benzolligroïn ungelöst und wurde dann durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt.

Alectoria canariensis,

von Chinarinden aus Jamaica, ergab einen Gehalt an Usnarsäure und d-Usninsäure. Für letztere wurde bei $c = 1{,}668$ in Chloroform bei $t = 15^0$ $[\alpha]_D = +489{,}1^0$ gefunden.

Ich erlaube mir hieran meine Beobachtungen über das Verhalten der Usninsäure zu Kalihydrat in der Wärme anzuschliessen. Meine früheren Versuche[1]) hatten ergeben, dass beim vorsichtigen Schmelzen von Usninsäure mit Kalihydrat, wobei ein kleiner Zusatz von Wasser stattfand, wie H. Salkowski[2]) vorschrieb, nur amorphe, nicht näher definirbare Substanzen sich bilden, dass dagegen, wenn Usninsäure in erhitzte concentrirteste Kalilösung auf einmal eingetragen wird, sich sofort unter Aufschäumen Usnidinsäure bildet, welche in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid nun intensiv blaue Färbung giebt. Da Salkowski ausdrücklich vor 26 Jahren angab, dass seine durch vorsichtiges Schmelzen von Usninsäure mit Kalihydrat erhaltene Säure mit Eisenchlorid sich nicht färbt, so musste ich annehmen, nachdem derselbe das Resultat seiner früheren Untersuchung aufrecht erhielt, dass die Usnidinsäure von Salkowski's Säure verschieden sei. Die neuliche Mittheilung Salkowski's[3]) macht es aber wahrscheinlich, dass beide Säuren identisch seien. Indess muss dabei daran erinnert werden, dass Paternò bei nur geringen Abänderungen der Versuchsbedingungen aus der Usninsäure verschiedene Derivate erhalten haben will, und dass dessen Pyrousninsäure, welche nach Beilstein identisch mit Salkowski's Säure wäre, mit Eisenchlorid ebenfalls keine Blaufärbung zeigen soll.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 527.

[2]) Ber. **8**, 459. — Salkowski scheint einen besonderen Werth darauf zu legen, dass er s. Z. angab, dem Kali sei etwas Wasser beizufügen. Indess spricht Salkowski in seinem betreffenden Referat im Jahresbericht 1875, S. 611 nur von „vorsichtigem Schmelzen mit Kali" und unlängst vom „durch Schmelzen der Usninsäure mit Kali erhaltenen Spaltungsprodukt" (Ann. Chem. **314**, 109).

[3]) Ann. Chem. **319**, 393.

Obgleich nun Salkowski, nachdem er über diesen Gegenstand über ein Vierteljahrhundert Stillschweigen beobachtet hatte, sich die Weiteruntersuchung seiner Säure vorbehalten hat, so glaubte ich doch verpflichtet zu sein, auf die Usnidinsäure und ihre Beziehungen zu anderen aus Usninsäure erhaltenen Säuren zurückzukommen, zumal als sich bald nach meiner bezüglichen Veröffentlichung ergab, dass die der Usnidinsäure beigelegte Formel $C_{18}H_{18}O_8$ nicht richtig war.

Zunächst wurde die Usnidinsäure nach meinem früher angegebenen Verfahren dargestellt und davon etwa 33 % der angewandten Menge Usninsäure erhalten. Man erhält aber davon etwas über 50 %, wenn wie folgt verfahren wird. In ein weites Probirglas wird (20 Grm.) Kalilösung (aus gleichen Mengen Stangenkali und Wasser dargestellt) eingetragen, darauf (4 Grm.) Usninsäure (d-, l-, i-Usninsäure oder Gemenge derselben) geschichtet, dasselbe mit einem doppeltdurchbohrten Kork verschlossen und nun Wasserstoff hindurchgeleitet. Nachdem die Luft aus dem Glas verdrängt ist, wird durch Bewegen und Klopfen desselben eine Lösung der Usninsäure in Kalilösung hergestellt, wobei zweckmässig die Masse durch Einstellen in Wasser von 40°—50° erwärmt wird. Sobald diese Lösung erzielt ist, wird das Gefäss in Wasser von 75°—80° eine halbe Stunde lang gestellt, während ununterbrochen Wasserstoff durch dasselbe strömt. Schon nach wenigen Secunden färbt sich die Masse roth und tritt Schäumen ein, das aber nach einer halben Stunde fast ganz aufhört. Die Masse wird dann abgekühlt und im Wasserstoffstrome mit Salzsäure übersättigt, wobei Entwicklung von Kohlensäure und eine reichliche krystallinische Fällung statthat, welch' letztere in Aether aufgenommen wird, der bei der Destillation eine blassgelbe Krystallmasse zurücklässt. Wird diese Krystallmasse mit Chloroform erwärmt und dieselbe 24 Stunden lang stehen gelassen, so befindet sich dann die Menge der etwa noch unveränderten Usninsäure in Lösung, die Usnidinsäure bis auf Spuren jedoch ungelöst vor, welch' letztere gesammelt und nun mit wenig Chloroform nachgewaschen wird. Die Usnidinsäure wird sodann einmal aus heissem Eisessig in der Art umkrystallisirt, dass zu der heissen Lösung etwa ein halbes Volumen heisses Wasser hinzugegeben wird. Die von der Mutterlauge getrennte

Säure wird hierauf in warmem absoluten Alkohol gelöst und dazu n-Natronlauge gebracht, so zwar, dass auf 9 Theile wasserfreie Säure 1 Theil Natron kommt. Nach kurzer Zeit krystallisirt das Natriumsalz der Usnidinsäure, das nach 12 Stunden von der Mutterlauge getrennt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Zweckmässig setzt man zu der klar filtrirten Lösung etwas absoluten Alkohol hinzu, um die Abscheidung des Salzes zu vervollkommnen. Das Salz wird darnach noch in kochendem Wasser gelöst und die klar filtrirte heisse Lösung mit Essigsäure vermischt, wobei die Usnidinsäure als ein dichtes Magma zarter weisser Nadeln ausfällt. Die Usnidinsäure ist in dieser Form zwar schon rein, jedoch empfiehlt es sich, um sie in etwas derberen Formen zu erhalten, dieselbe in mässig verdünnter heisser Essigsäure zu lösen, worauf die Säure in hübschen weissen Nadeln krystallisirt. Häufig nehmen aber die Krystalle einen grauen Farbenton an, den man durch etwas Thierkohle beim Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton wegbringen kann.

Die Usnidinsäure enthält, wie ich früher schon anführte, Krystallwasser, das bei 100° leicht entweicht.

0,492 Grm. gaben bei 100° 0,0435 Grm. H_2O.

0,2455 Grm. gaben bei 100° 0,021 Grm. H_2O.

0,297 Grm. gaben bei 100° 0,025 Grm. H_2O.

0,1493 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3305 Grm. CO_2 und 0,069 Grm. H_2O.

Daraus folgt nun für die wasserfreie Säure die Formel $C_{14}H_{14}O_6$, für die wasserhaltige $(C_{14}H_{14}O_6)_2 + 3H_2O$, die ihre Stütze in den weiter unten angegebenen Bestimmungen findet. Zu dieser Formel stimmen auch befriedigend die früheren Resultate.

	Berechnet für $(C_{14}H_{14}O_6)_2 + 3H_2O$:	Gefunden: früher	Gefunden: jetzt
$3H_2O$	8,85	8,59 8,89	8,84 8,55 8,39 %
	$C_{14}H_{14}O_6$:		
C	60,40	59,86 [1])	60,37 %
H	5,08	5,07	5,18 „ .

Zur Bestimmung des Molekulargewichts der Usnidinsäure wurde zunächst die Auflösung der Säure in Aceton benützt. Bei $p = 0{,}7401$ betrug die Siedepunktserhöhung 0,046°, folglich

[1]) Nicht 59,61 % C, wie dies. Journ. [2] **63**, 526 irrthümlich es heisst.

$M = 268$, bei $p = 1{,}4109$ diese Erhöhung 0,087° und daher $M = 272$ und endlich bei $p = 2{,}5597$ diese Erhöhung 0,152°, daher $M = 281$.

Andererseits wurde durch Titration der Auflösung der Säure in starkem Alkohol, während gleichzeitig ein Strom von gereinigtem Wasserstoff hindurchstrich, mit n-Natronlauge $M = 263$ gefunden. Die Usnidinsäure ist somit nicht nach $C_{18}H_{18}O_8$ zusammengesetzt, sondern nach der Formel $C_{14}H_{14}O_6$ und ist einbasisch. Für diese Formel berechnet sich M zu 278,14.

Was die Eigenschaften der Usnidinsäure betrifft, so habe ich zur Ergänzung der bezüglichen früheren Angaben noch anzuführen, dass sie in kochendem Wasser sich etwas löst und sich beim Erkalten in zarten Nadeln unverändert wieder abscheidet. Sie löst sich auch leicht in Aceton und in heissem Eisessig, wenig in verdünnter Essigsäure. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, während sich die alkoholische Lösung damit intensiv tintenartig blau färbt. Wird die Säure langsam erhitzt, so beginnt sie gegen 187° zu schmelzen und zersetzt sich dabei; gegen 192° ist sie vollkommen zu einer braunen Masse geschmolzen. Beim raschen Erhitzen findet man aber den Schmelzpunkt der Säure bis zu 195°.

Die Usnidinsäure bildet mit den Basen gut charakterisirte Salze, welche luftbeständig sind.

Das Kaliumsalz wird in blassgelben Nadeln erhalten, wenn die warme alkoholische Lösung der Säure mit der berechneten Menge n-Kalilauge versetzt wird. Beim Erkalten krystallisirt das Salz, welches aus mässig verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Das Natriumsalz, in analoger Weise erhalten, bildet kleine gelbliche Nadeln, leicht löslich in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol. Beim Auflösen des Salzes in kaltem Wasser scheidet sich immer etwas Säure aus, die sich aber beim Erwärmen wieder löst.

0,2787 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0305 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. s. w. 0,0575 Grm. SO_4Na_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_6Na + 2H_2O$:	Gefunden:
Na	6,86	6,74 %
$2H_2O$	10,71	10,94 „.

Wird die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit etwas Natron- oder Kalilauge versetzt, so färbt sich dieselbe an der Luft im Laufe weniger Stunden schön grün, dann braun, wobei gleichzeitig Sauerstoff absorbirt wird.

Das Baryumsalz, durch Vermischen der heissen wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryumlösung erhalten, scheidet sich in sternförmig gruppirten Nadeln ab, die sich ziemlich gut in heissem Wasser, kaum in kaltem Wasser lösen.

0,1765 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0202 Grm. H_2O und beim Verbrennen u. u. w. 0,0515 Grm. SO_4Ba.

	Berechnet für $(C_{14}H_{13}O_6)_2Ba + 3H_2O$:	Gefunden:
Ba	17,53	17,17 %
$3H_2O$	11,49	11,44 „ .

Das Silbersalz, in analoger Art erhalten, ist ein weisser flockig-gelatinöser Niederschlag, welcher sich beim Kochen nicht verändert, am Licht aber bald braun wird. Es löst sich leicht in Ammoniak; diese Lösung scheidet beim Kochen kein Silber ab, vorausgesetzt, dass das Kochen nur wenige Minuten dauert. Beim längeren Kochen färbt sich die Lösung braun und es scheidet sich schliesslich etwas Silber ab, jedoch kein Silberspiegel.

Das Eisenoxydsalz bildet sich beim Vermischen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Eisenchlorid als ein schmutziggelber flockiger Niederschlag, der bald dunkel wird und sich nicht in Wasser, leicht aber und mit blauer Farbe in Alkohol löst. Aus diesem Grunde scheint wohl früher die fragliche Farbenreaction bei dieser Säure wiederholt übersehen worden zu sein.

Die Usnidinsäure zersetzt sich beim Schmelzen, und wird das Erhitzen derselben im Wasserstoffstrome vorgenommen, so setzt sich ganz nahe an der erhitzten Stelle ein Sublimat, zum Theil in langen gelben Nadeln, ab, während Kohlensäure entweicht. Die Zersetzung ist nicht glatt, denn stets bildet sich etwas Kohle. Andererseits scheint sich aber auch etwas Säure mit zu verflüchtigen, denn wenn das Sublimat in Aether gelöst und diese Lösung mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt wird, so nimmt letzteres immer

etwas unveränderte Säure auf. Die Aetherlösung giebt alsdann beim Verdunsten einen gelben krystallinischen Rückstand, welcher, in verdünntem heissen Alkohol gelöst, hübsche gelbe Nadeln liefert, die wasserfrei sind und bei 176° schmelzen. Diese Substanz, welche man wohl Usnidol nennen kann, löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton oder Aether. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung, wenigstens nicht sofort, dagegen die alkoholische Lösung damit sogleich schöne Blaufärbung.

0,0316 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,0723 Grm. CO_2 und 0,0172 Grm. H_2O.

Daraus folgt für das Usnidol die Formel $C_{13}H_{14}O_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,62	67,0 %
H	6,03	6,1 „.

Da bei der Bildung der Usnidinsäure aus Usninsäure unter den angegebenen Verhältnissen auch Aceton entsteht, das entweicht, so erfolgt dieselbe nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Usninsäure}}{C_{18}H_{16}O_7} + 2H_2O = \underset{\text{Usnidinsäure}}{C_{14}H_{14}O_6} + \underset{\text{Aceton.}}{C_3H_6O} + CO_2$$

Ein Theil der so entstandenen Usnidinsäure zerfällt indess, wie wir unten sehen werden, in Usnidol und Kohlensäure:

$$C_{14}H_{14}O_6 = C_{13}H_{14}O_4 + CO_2.$$

Was nun die Beziehungen der Usnidinsäure zu der Säure von Salkowski betrifft, so unterscheidet sie sich in mehreren Punkten von derselben, insbesondere, als jene Säure bei der Zersetzung im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom ein Produkt liefert oder liefern soll, das bedeutend mehr Kohlenstoff und Wasserstoff enthält als das Usnidol. Dies veranlasste mich, Salkowski's Säure genau nach dem von Salkowski neulich angegebenen Verfahren darzustellen, jedoch nach dem von mir angegebenen Verfahren zu reinigen. Indess konnte für die reine Substanz keine Verschiedenheit gegenüber der reinen Usnidinsäure ermittelt werden. Ich muss mich jedoch auf diese Andeutungen beschränken, da Salkowski beabsichtigt, seine Säure weiter zu untersuchen.

Von Interesse war es, die Beziehungen der Usnidinsäure zu der Pyrousnetin- und Pyrousninsäure von Paternò kennen zu lernen.

Was die Darstellung der „Pyrousnetinsäure" betrifft, so wurde genau so verfahren, wie Paternò angiebt; nur konnten geringe Mengen von Usninsäure (2—4 Grm.) angewandt werden. Die Reactionsmasse wurde selbstverständlich im Wasserstoffstrome mit Salzsäure übersättigt, die abgeschiedene Säure mit Aether aufgenommen und nun bezüglich der weiteren Reinigung derselben so verfahren, wie oben angegeben. In einem Versuche, in welchem das Erhitzen im kochenden Wasser 30 Minuten lang dauerte, wurden 31,8 % von der angewandten Usninsäure als Pyrousnetinsäure erhalten, in einem zweiten, in welchem das Erhitzen nur 25 Minuten lang dauerte, 37,1 %, und in einem dritten, in welchem nur 3 Minuten lang erhitzt worden war, 51,3 %. Die Säure bildete mit Natrium ein Salz, das bezüglich der Eigenschaften keine Verschiedenheiten von dem usnidinsaurem Natrium zeigte. Die aus dem Natriumsalze abgeschiedene Säure enthielt 8 %—9 % Krystallwasser; auch Paternò fand für die „Pyrousnetinsäure" gegen 9 % Krystallwasser.

0,1667 Grm. gaben bei 100° 0,371 Grm. CO_2 und 0,0765 Grm. H_2O.

Diese Werthe stimmen vollkommen zu der Formel $C_{14}H_{14}O_6$, welche Paternò für seine Säure aufstellte.

	Berechnet	Gefunden:
C	60,40	60,69 %
H	5,08	5,14 „.

Die Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedepunktsmethode ergaben für die Acetonlösung bei $p = 1{,}3136$ eine Erhöhung von 0,079°, somit $M = 277$, bei $p = 1{,}9778$ eine Erhöhung von 0,120°, daher $M = 275$ und bei $p = 2{,}723$ eine Erhöhung des Siedepunkts um 0,165°, daher $M = 275$. Die Berechnung verlangt $M = 278{,}14$.

Der Umstand, dass die Usnidinsäure sich in der Wärme ganz gleich wie die Pyrousnitinsäure verhält, lässt nicht den geringsten Zweifel über die Identität der beiden Säuren zu.

Was ferner die Pyrousninsäure betrifft, so kochte Paternò 100 Grm. Usninsäure mit 500 Grm. Kalilauge (bestehend aus gleichen Theilen Kalihydrat und Wasser) eine Viertelstunde lang im Wasserstoffstrom und erhielt dabei 50 Grm. Destillat, das im Wesentlichen aus Aceton bestand. Die Ausbeute an Pyrousninsäure betrug 25 % der angewandten Menge Usninsäure.

In meinen Versuchen konnten leider nur geringe Mengen

von Usninsäure (2—4 Grm.) zur Anwendung kommen. In einem Versuche, in welchem das Erhitzen über der freien Flamme resp. das Kochen der Lösung eine Stunde lang dauerte, wie irrthümlich in Beilstein's Handbuch verlangt wird, wobei jedoch nicht Sauerstoff, sondern Wasserstoff durch das Gefäss geleitet wurde, resultirten nur dunkelgefärbte amorphe Substanzen, die nicht näher untersucht wurden. Aber auch, als das Erhitzen nur eine Viertelstunde lang dauerte, wie Paternò verlangt, war das Resultat nicht viel günstiger. Nach dem Uebersättigen der im Wasserstoffstrom erkalteten Masse mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wurde eine braune Lösung erhalten, welche bei der Destillation einen dunkelbraunen Rückstand zurückliess, der keinerlei Krystallisation erkennen liess. Dieser Rückstand wurde in der geringsten Menge absoluten Alkohols gelöst und dazu Chloroform gebracht, solange noch Fällung stattfand. Dadurch wurde eine Substanz abgeschieden, welche schliesslich grünlichschwarze feste Massen bildete. Jedoch war die Menge derselben verhältnissmässig gering. Die Chloroformalkohollösung wurde bis auf ein kleines Volumen abdestillirt und dann der Rest des Lösungsmittels freiwillig verdunsten gelassen. Es schieden sich dabei weisse Krystallaggregate in geringer Menge ab, an welchen nur constatirt werden konnte, dass diese Substanz mit der im folgenden Versuche erhaltenen Säure übereinstimmte. Der grösste Theil der Zersetzungsprodukte blieb in der zähen braunen Mutterlauge gelöst. Diese wurde mit Wasser gekocht, wobei sich etwas Schmiere absetzte, die klar filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dieser mit einer wässrigen Lösung von Kaliumbicarbonat behandelt. Letztere färbte sich dabei intensiv braunroth und hatte neben Spuren der fraglichen krystallisirbaren Säure eine erhebliche Menge dunkelbrauner nicht näher definirbarer Substanz aufgenommen. Die ätherische, nun gelbgefärbte Lösung gab bei der Destillation einen bräunlich gefärbten Rückstand, der jedoch bald krystallinisch erstarrte. Es gelang indess nicht, diese Krystalle von der sie begleitenden braunen amorphen Masse zu trennen. Indess konnte erkannt werden, dass dieselben in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid die gleiche Blaufärbung zeigen wie das Usnidol.

0,1835 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,445 Grm. CO_2 und 0,0975 Grm. H_2O.

Daraus folgt, dass in dieser Substanz hauptsächlich Usnidol vorliegt.

	Berechnet:	Gefunden:
C	66,62	66,13 %
H	6,03	5,95 „.

In einem dritten Versuche wurde das Kochen der Lösung nur 3 Minuten lang unterhalten und im weiteren in der Art verfahren, wie oben bei der Gewinnung der Rohusnidinsäure angegeben ist. Dabei wurden 29,5 % Säure vom angewandten Gewicht der Usninsäure erhalten. Die fragliche Säure wurde mittelst ihres gut krystallisirenden Natriumsalzes gereinigt und zeigte dann alle die Eigenschaften, welche wir bei der reinen Usnidinsäure kennen lernten.

0,141 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 100° 0,0122 Grm. H_2O.

0,1965 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,434 Grm. CO_2 und 0,0895 Grm. H_2O.

	Berechnet für $(C_{14}H_{14}O_6)_2 + 3H_2O$:	Gefunden:
$3H_2O$	8,85	8,65 %
	$C_{14}H_{14}O_6$:	
C	60,40	60,33 „
H	5,08	5,10 „.

Die Molekulargewichtsbestimmung mittelst des Siedepunktsverfahrens ergab in acetonischer Lösung $M = 286$, mittelst Titration im Wasserstoffstrome $M = 274$.

Es liegt also auch in der Pyrousninsäure keine andere Säure als die Usnidinsäure vor.

Paternò[1]) unterscheidet nun zwischen der acetylirten Pyrousnetinsäure und der acetylirten Pyrousninsäure, findet aber für beide Produkte, was nach dem oben Mitgetheilten auch nicht anders zu erwarten ist, die gleiche procentische Zusammensetzung und zwar entspricht dieselbe der der Diacetylusnidinsäure.

	Berechnet:	Gefunden von Paternò:					
		Acetylpyrousnetinsäure			Acetylpyrousninsäure		
C	59,63	59,76	59,81	59,54	59,46	59,63	59,51 %
H	5,01	5,18	5,23	5,06	5,34	5,26	5,25 „.

[1]) Atti della Reale Accademia dei Lincei, 1881—1882. Separat-Abdruck: Ricerche sull' acido usnico u. s. w. 10, 12.

Man sollte nun auch die Identität der betreffenden Sublimationsprodukte erwarten; indess ist bei der Zersetzung der Usnidinsäure durch die Wärme noch ein anderer Verlauf der Reaction als der oben angegebene nicht ausgeschlossen. Paternò giebt zwar für sein „Usnetol" den Schmelzp. 179°, für sein „Usneol" 175° an; Salkowski fand für sein in Rede stehendes Produkt den Schmelzp. 176° wie ich für das Usnidol. Hiernach könnte Identität dieser Körper vorliegen. Allein die Zusammensetzung dieser Körper wurde doch recht von einander abweichend gefunden, so dass es sich wohl um zwei Körper handeln dürfte.

	Berechnet für Usnidol:	Gefunden für Usneol: Paternò	Salkowski
C	66,62	68,75	69,56 %
H	6,03	6,29	6,56 „ .

Diese andere Zersetzung könnte vielleicht in der Art stattfinden:

$$C_{14}H_{14}O_6 = C_{12}H_{14}O_3 + CO_2 + CO.$$

Was endlich die Bezeichnung dieser Substanzen betrifft, so deutet die Bezeichnung Pyrousnetinsäure auf eine ganz andere Säure hin, welche in gar keiner Beziehung zur Usninsäure steht. Diese Bezeichnung ist daher zu verwerfen und aus dem gleichen Grunde auch die Bezeichnung Usnetol. Ich habe deshalb früher auch kein Bedenken getragen, ein Zersetzungsprodukt der Usnetinsäure mit dem Namen Usnetol zu belegen, da ich von der Ansicht ausging, dass die betreffende Bezeichnung, welche Paternò wählte, aufzugeben sei.

Aber auch die Bezeichnung „Pyrousninsäure" für fragliches Produkt ist nicht ganz einwandsfrei, als sie andeutet, dass diese Säure nur durch Wärme entstehe, während durch Erhitzen, Schmelzen oder durch sogenannte trockene Destillation der Usninsäure dieselbe nicht erhalten wird. Zudem erfolgt die Bildung der fraglichen Säure unter dem Einfluss von Kaliumhydroxyd bei einer so niedrigen Temperatur, dass die Bezeichnung „Pyrousninsäure" für diese Säure wohl nicht am Platze sein dürfte.

Ich hätte nun gerne die vorstehende Untersuchung durch einige andere Versuche ergänzt, allein, da Salkowski weiteres

über „seine Säure" in Aussicht stellt, so habe ich davon zunächst Abstand genommen. Sollte jene Untersuchung jedoch ein Jahr nach dem Datum der jetzigen Mittheilung nicht bekannt gegeben worden sein, so würde ich dann meine Untersuchung unverzüglich weiterführen.

Cornicularia aculeata (Ach.)

wurde auf der Gerlinger Höhe, zwischen dem Schloss Solitude und der Stadt Leonberg (Württemberg) gesammelt. Die ätherische Lösung gab an Kaliumbicarbonat eine Säure ab und enthielt dann noch färbende Materie, die kein besonderes Interesse erweckte. Die Kaliumbicarbonatlösung wurde mit Salzsäure übersättigt und die ausgeschiedene Säure an Aether übergeführt, welcher dieselbe bei der Destillation als ein bald erstarrendes Oel zurückliess. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Aceton wurde die Säure gereinigt, dieselbe schmolz bei 104° und erwies sich als identisch mit Rangiformsäure.

Evernia divaricata (L.). Ach.

In dieser Flechte wurde von mir früher[1]) eine besondere Säure, die Divaricatsäure aufgefunden. Zopf[2]), welcher das Vorkommen der fraglichen Säure in dieser Flechte bestätigte, findet aber gleichzeitig einen Gehalt dieser Flechte an d-Usninsäure. Bei Brand (Vorarlberg) traf ich nun diese Flechte auf Fichten am Wege nach Schattenlaggant in ansehnlicher Menge an und ergab dieselbe abermals einen Gehalt an Divaricatsäure, dagegen fiel das Resultat der Prüfung auf Usninsäure negativ aus. Es ist nun diese Flechte von mir von drei Standorten untersucht worden und stets ergab sich die Abwesenheit von Usninsäure in derselben.

Evernia prunastri (L.). Ach.

Bezüglich dieser Flechte habe ich früher[3]) angeführt, dass dieselbe in der Regel frei von Usninsäure ist, jedoch enthalte

---

[1]) Dies. Journ. [2] 57, 245.
[2]) Ann. Chem. 297, 303; 317, 137.
[3]) Dies. Journ. [2] 57, 246.

die auf Fichten gewachsene stets etwas Usninsäure. Diese letztere Angabe bezieht sich auf Material, welches ich in der Nähe von Feuerbach sammelte. Auch Zopf[1]) fand in dieser Flechte Usninsäure und betrachtet dieselbe als einen ständigen Bestandtheil derselben.

Im vergangnen Jahre traf ich diese Flechte in schönen Exemplaren bei Teinach (Schwarzwald) an und zwar theils auf Fichten, theils an einer Felswand. In beiden Fällen ergab diese Flechte auch nicht die geringste Spur Usninsäure, dagegen neben Atranorin erhebliche Mengen Evernsäure.

Hieraus folgt, dass die Usninsäure kein ständiger Bestandtheil dieser Evernie ist. Ob nun der eventuelle Usninsäuregehalt dadurch bedingt ist, dass eine von der *E. prunastri* verschiedene, aber ihr äusserst ähnliche Flechte vorliegt oder ob dieser Gehalt durch andere Verhältnisse (Boden, Klima u. s. w.) bedingt ist, wird vielleicht die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes zeigen.

Ramalina yemensis (Ach.).

Diese in den Tropen weit verbreitete Flechte wurde von Hrn. Stuckert in Cordoba (Argentinien) auf dem weissen Quebracho *(Aspidosperma Quebracho)* gesammelt und von Hrn. Dr. A. Zahlbruckner als die bezeichnete Art gütigst bestimmt. Diese Flechte enthält nur Spuren von Säuren. Wird die ätherische Lösung, welche bei der Extraction dieser Flechte resultirt, mit verdünnter wässriger Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, so nimmt letztere sehr geringe Mengen einer in Aether schwer löslichen, aus Alkohol in kleinen weissen Nädelchen krystallisirenden Säure auf, deren alkoholische Lösung sich mit wenig Eisenchlorid purpurroth färbt. Andererseits bleiben im Aether sehr kleine Mengen von d-Usninsäure gelöst.

Die überaus kleine Menge der ersteren Säure gestattete mir leider nicht deren nähere Untersuchung.

Cladonia alcicornis (Leight.). Flk.

wurde auf der schon erwähnten Gerlinger Höhe gesammelt und ergab als einzigen Bestandtheil Usninsäure, die wahrscheinlich rechtsdrehend ist. Sobald ich grössere Mengen an

[1]) Ann. Chem. 297, 300.

diesem Material erhalten haben werde, beabsichtige ich, die fragliche Säure optisch zu prüfen. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 196°.

Cetraria pinastri (Scop.). Ach.

auf Föhren, Fichten, Lärchen und Moos auf der Gaflei (Liechtenstein) gesammelt, enthielt die schon früher von mir für diese Flechte ermittelten Bestandtheile, nämlich Chrysocetrarsäure, Vulpinsäure und l-Usninsäure, und zwar von Vulpinsäure verhältnissmässig viel, von l-Usninsäure dagegen wenig.

Sticta aurata (Ach.).

Von mir wurde gezeigt, dass diese Flechte, wie auch die *Sticta Desfontainii α) munda DC.* Pulvinsäureanhydrid neben wechselnden Mengen Calycin enthält, die beide zusammenkrystallisiren, und dass das Stictaurin von Zopf[1]) nichts weiter als ein Gemenge dieser beiden Körper ist. Inzwischen hat aber Zopf[2]) dieses angebliche Stictaurin in der *Sticta aurata* von Neuem nachgewiesen, sowie noch in einigen anderen Species, anstatt, wie es wohl angezeigt war, die Menge der Bestandtheile dieses Gemenges zu bestimmen; H. Salkowski[3]) will für diese „Verbindung" sogar optische Activität ermittelt haben. Wenn nun dieses Gemenge wirklich optisch activ wäre, so würde sich aus der Grösse der Ablenkung die Menge von Pulvinsäureanhydrid ermitteln lassen, da der andere Bestandtheil des „Stictaurins", das Calycin, nach Salkowski optisch inactiv ist. Ich habe deshalb das Pulvinsäureanhydrid in Chloroformlösung ($c = 0{,}5$) geprüft, allein dasselbe erwies sich als völlig inactiv. Es ist daher die bezügliche Angabe Salkowski über das sogenannte „Stictaurin" zu streichen.

Parmelia saxatilis γ) omphalodes (L.). Fr.
= *Parmelia saxatilis β) phaeotropa.* Wallroth.

Diese Flechte wurde früher von W. Knop[4]) untersucht und darin Lobarsäure gefunden, und unlängst von Zopf[5])

---

[1]) Ann. Chem. **306**, 283.
[2]) Das. **317**, 123—128.
[3]) Ann. Chem. **319**, 392.
[4]) Chem. Centralbl. **1872**, S. 172.
[5]) Ann. Chem. **317**, 133.

geprüft, welcher darin Usnetinsäure fand. Beide Säuren sind sich in einiger Beziehung ähnlich; jedoch ist die Lobarsäure kaum als eine Säure anzusprechen und unterscheidet sich von der Usnetinsäure ganz besonders durch ihre procentische Zusammensetzung. Da es wünschenswerth erschien, die Flechte von dem früheren Standorte, den Felswänden der Louisenburg, wo sie Knop gesammelt hatte, von Neuem zu untersuchen, so wendete ich mich deshalb an Hrn. Dr. A. Schmidt in Wunsiedel, erhielt aber von demselben die Mittheilung, dass an den fraglichen Felswänden die *Parm. saxat. omphalodes* nicht anzutreffen sei; diese Felswände seien von Moos bedeckt und lassen das Vorkommen von Blattflechten an denselben nicht erkennen. Knop habe in Gemeinschaft mit Hrn Dr. Schmidt die Louisenburg wiederholt besucht, allein letzterer könne sich nicht erinnern, dass Knop dort je Flechten gesammelt habe. Hiernach scheint der Standort des von Knop gesammelten Materials sehr in Frage zu stehen, jedoch werde ich, wenn möglich, diese Angelegenheit weiter verfolgen.

Ich möchte hier anfügen, dass es mir weder an mehreren Orten im Vorarlberg, noch bei Teinach und Calw im Schwarzwald, gelang, diese Flechte aufzufinden, obgleich dieselbe in Gebirgsgegenden nicht selten sein soll.

Parmelia glabra (Nylander).
= *Parmelia olivacea* (L.) Ach. *α) glabra* (Schaer.).

Ueber diese Flechte wurde schon früher[1]) berichtet und als Bestandtheil derselben Lecanorsäure nachgewiesen. Die abermals in Untersuchung genommene Flechte stammte von einer Mauer bei Teinach (Schwarzwald), wo sie in schön ausgebildeten Exemplaren angetroffen wurde. Dieselbe enthielt wie die früher bei Calmbach gesammelte Flechte erhebliche Mengen Lecanorsäure.

Parmelia sorediata (Ach.).

Auch in dieser Flechte wurde von mir früher[1]) ein Gehalt von Lecanorsäure nachgewiesen, wenn auch deren Menge ver-

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 539. [2]) Das. **62**, 453.

hältnissmässig sehr gering war. Zopf[1]) meint nun, dass diese Flechte, weil sie mit Chlorkalklösung bei der mikroskopischen Prüfung Rothfärbung zeigte, eine andere Art gewesen sei. Da ich wegen der Art der fraglichen Flechte früher selbst im Zweifel war, so legte ich dieselbe damals dem bekannten Lichenologen Arnold vor, der sie als die eben bezeichnete Species erklärte. Die Rothfärbung durch Chlorkalklösung wurde bei fraglicher Flechte allerdings von Lichenologen vordem nicht erwähnt oder vielleicht nicht beobachtet, allein dieselben werden in Zukunft dem von mir beobachteten Lecanorsäuregehalt für diese Species Rechnung zu tragen haben. Uebrigens war die Rothfärbung der Markschicht dieser Flechte durch Chlorkalklösung sehr schwach und ist sie wohl aus diesem Grunde übersehen worden, zumal ein Ueberschuss von Chlorkalklösung die Rothfärbung wieder auslöscht.

Physcia caesia (Hoffm.). Nylander.

Diese Flechte wurde schon von Zopf[2]) untersucht und darin ein Gehalt an Atranorin, Zeorin und sogenannte Hämatommsäure gefunden.

Die von mir untersuchte Flechte wurde bei Brand (Vorarlberg) und auf der Gaflei (Liechtenstein) gesammelt und zeigte in beiden Fällen einen erheblichen Gehalt von Atranorin, sowie von etwas Zeorin. Die ätherische Lösung ergab eine reichliche krystallinische Abscheidung (A), von welcher sie zunächst getrennt wurde; diese Lösung wurde dann mit einer wässrigen Kaliumbicarbonatlösung geschüttelt, an welche sie indess nichts Bemerkenswerthes abgab. Die so behandelte Aetherlösung hinterliess nun bei der Destillation eine reichliche Krystallisation als Rückstand, welcher im Wesentlichen aus Atranorin bestand. Nachdem dieser Rückstand durch Abspülen mit lauwarmem 80 procentigem Alkohol von grünlichem Harz und wachsartiger Substanz thunlichst befreit war, wurde das Ungelöste mit der Abscheidung A vereinigt, zusammen mit kohlensaurem Kali und etwas Wasser erwärmt und diese Behandlung so lange fortgesetzt, bis erneutes Kalium-

[1]) Ann. Chem. 313, 333.
[2]) Ann. Chem. 288, 64; 295, 243.

carbonat nichts mehr aufnahm. Dabei ging Atranorin in Lösung, das in üblicher Weise gewonnen und aus heissem Eisessig umkrystallisirt wurde. Dasselbe schmolz bei 187°. Das in Kaliumcarbonat Ungelöste wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, bildete farblose Doppelpyramiden und schmolz bei 235°. Diese Substanz erwies sich in jeder Weise übereinstimmend mit Zeorin. Es mag hier noch beigefügt werden, dass sich das Zeorin mit Phenylhydrazin nicht verbindet, folglich auch keine Ketogruppe zu enthalten scheint.

Die vorliegende Flechte ist dagegen frei von Hämatommsäureäthylester, der Hämatommsäure Zopf's, und beruht die gegentheilige Angabe Zopf's offenbar darauf, dass derselbe bei seiner Untersuchung einen Theil des Atranorins zersetzte, wobei dieser Ester gebildet wurde. Letzteres hat übrigens Zopf[1]) nachträglich zugegeben.

Physcia obscura (Ehrh.) Nyl. *β) saxicola* Mass.,

bei Brand auf Mauern gesammelt, enthielt nichts Bemerkenswerthes. Desgleichen

Peltigera aphthosa (L.). Hoffm.,

welche in grösserer Menge bei Todtmoos, von Todtmoos abwärts im Wehrathale, in prächtigen Exemplaren an den dortigen Felswänden u. s. w. anzutreffen ist.

Nephromium laevigatum α) genuinum Kbr.

auf der Gaflei (Liechtenstein) auf Fichten gesammelt, gab an Aether eine Säure ab, welche beim Waschen dieser Lösung mit wässriger Kaliumbicarbonatlösung an letztere überging, während nun die Aetherlösung bei der Destillation einen geringen grünlichbraunen Rückstand gab, der nichts Bemerkenswerthes enthielt.

Die in die Kaliumbicarbonatlösung übergegangenen Substanzen wurden mit Salzsäure abgeschieden und an Aether übergeführt, der nun bei der Destillation einen bräunlichen durchsichtigen Rückstand zurückliess, in welchem sich bald weisse Krystallkörnchen bildeten, welche indess von der

[1]) Ann. Chem. 313, 341.

amorphen Substanz nicht genügend getrennt werden konnten. Fragliche Körnchen sind Krystallaggregate einer Säure, die sich sehr leicht in Alkohol löst und mit wenig Eisenchlorid eine grünlichbraune Färbung giebt, keine Färbung dagegen mit Chlorkalklösung. Die Menge der erhaltenen Säure war so gering, dass ich mich auf diese wenigen Angaben darüber beschränken muss.

Placodium circinatum (Pers.), Kbr. *α) radiosum* Hoffm.

wurde auf einem Felsblock bei Brand gesammelt. Diese Flechte gab mit Aether eine grüne Lösung, welche in erheblicher Menge eine darin ziemlich schwer lösliche Säure abschied, von welcher noch etwas gewonnen wurde, als man die Aetherlösung mit Kaliumbicarbonat behandelte. Alsdann gab die Aetherlösung bei der Destillation einen grünlichen Rückstand in geringer Menge, welcher nichts Bemerkenswerthes enthielt.

Die aus der Kaliumbicarbonatlösung rasch abgeschiedene Säure wurde mit der direct erhaltenen vereinigt und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Diese Säure war geschmacklos, färbte sich bei 240° ganz unbedeutend und war gegen 260° schwarz, ohne geschmolzen zu sein. In Kalilauge löste sich die Säure zunächst farblos, allein diese Lösung färbte sich rasch dunkelroth und schied einige rothe Kryställchen ab. In Ammoniak löst sich die Säure ebenfalls farblos jedoch färbt sich die Lösung rasch gelb und mehr und mehr dunkel. Die anfängliche Lösung giebt mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und Silbersalpeter flockige Fällungen, welche sich aber rasch verändern. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure mit gelbröthlicher Farbe, und wird dann die Lösung in das 20fache Volumen kaltes Wasser eingetragen, so scheidet sich ein schön rother amorpher flockiger Niederschlag ab. Hiernach ist diese Säure **Salazinsäure**, wofür auch das Resultat der Analyse spricht.

0,1348 Grm., bei 100° getrocknet (wobei kein Verlust stattfand) gaben 0,2795 Grm. CO_2 und 0,0435 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{30}H_{24}O_{16}$:	Gefunden:
C	56,22	56,39 %
H	3,78	3,61 „

Placodium gypsaceum (Sm.). Kbr.

In dieser Flechte wurde von mir[1]) ausser Parellsäure nichts von Bedeutung gefunden, also auch keine Usninsäure, die nach Zopf[2]) in dieser Flechte enthalten sein soll. Zopf[3]) meint nun, dass zu meiner Untersuchung entweder zu wenig Material angewandt und deshalb die Usninsäure übersehen wurde, oder aber, dass die Flechte nicht richtig bestimmt war. Beides muss ich als unzutreffend zurückweisen.

Callopisma aurantiacum (Lightf.) *β) flavovirescens* (Hoffm.) = *Callopisma flavovirescens* (Mass.).

Diese Flechte wurde schon von Zopf[4]) untersucht und darin Physcion gefunden.

Das von mir untersuchte Material wurde bei Brand auf Mauern und Felsen gesammelt. Die betreffende Aetherlösung gab an Kaliumbicarbonatlösung eine Substanz ab, welche letztere purpurroth färbte. Salzsäure erzeugte darin eine gelbe flockige Fällung, welche leicht in Aether überging und diesen gelb färbte, der nun bei der Destillation einen gelben Rückstand hinterliess, der kaum etwas Krystallinisches zu erkennen gab. Dieser Rückstand löste sich mit gelber Farbe in wenig heissem Alkohol, aus welchem sich beim Erkalten gelbliche Flocken abschieden, die sich mit purpurner Farbe in Soda lösten. Dieser Stoff dürfte wohl ursprünglich Nephromin gewesen sein, welches sich bei der Behandlung mit Kaliumbicarbonat veränderte.

Die mit Kaliumbicarbonat behandelte Aetherlösung gab bei der Destillation eine reichliche Krystallisation rothbrauner Krystalle, welche sich nach dem Umkrystallisiren aus wenig heissem Eisessig als Physcion erwiesen. Der Schmelzpunkt dieser Substanz wurde zu 207°—208° gefunden, während ihn Zopf für dieselbe von gleicher Herkunft zu 205° angiebt.

Haematomma coccineum var. abortivum (Hepp).

Diese Flechte wurde von mir an dem sogenannten Doppelfelsen (Buntsandstein) am Wege von der Thalmühle nach der

[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 465. [2]) Ann. Chem. **297**, 284.
[3]) Ann. Chem. **317**, 118. [4]) Das. **297**, 290.

Ruine Waldeck, bei Teinach (Schwarzwald), aufgefunden, auf welchem sie östlich grössere Flächen bedeckt. Herr Prof. Fünfstück bestimmte diese Flechte als die genannte Art, welche noch von Hrn. Dr. Zahlbruckner mit dem Hepp'schen Original verglichen wurde, so dass über die Art dieser seltenen Flechte kein Zweifel bestehen kann.

Fragliche Flechte war indess so stark mit der harten Unterlage verwachsen, dass es sehr schwer hielt, dieselbe loszulösen. Immerhin gelang es mir, davon gegen 80 Grm. zusammenzubringen.

Die Aetherlösung ergab nun eine bedeutende krystallinische Ausscheidung (A), welche getrennt wurde; die Aetherlösung sodann wurde mit Kaliumbicarbonatlösung gewaschen. Der entsäuerte Aether wurde hierauf abdestillirt, wobei ein weisser krystallinischer Rückstand (B) resultirte. Ferner wurde die Kaliumbicarbonatlösung mit Salzsäure übersättigt und die Säure mit Aether extrahirt, der nun bei der Destillation eine neue Säure in Form kleiner Nadeln zurückliess, welche ich Coccinsäure nennen möchte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wird sie sofort rein und in feinen weissen Nädelchen erhalten, welche sich verhältnissmässig schwer in heissem Eisessig, kaum in kaltem Eisessig, auch schwer in Alkohol und ziemlich schwer in Aether lösen. Die alkoholische Lösung der Coccinsäure färbt sich mit wenig Eisenchlorid königsblau, dagegen giebt dieselbe mit Chlorkalklösung keine Färbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Säure bei gewöhnlicher Temperatur farblos, beim Erwärmen wird dieselbe aber grünlich und dann grünlichviolett; beim Erkalten bleibt nun diese Lösung klar. Bei etwa 250° beginnt die Säure sich etwas zu färben, schmilzt aber erst bei 262° bis 264° unter Zersetzung.

Die Coccinsäure röthet in alkoholischer Lösung blaues Lackmuspapier, in Sodalösung löst sie sich leicht.

0,0987 Grm. lufttrockne Substanz gaben bei 120° 0,0107 Grm. H_2O.

0,0880 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,1900 Grm. CO_2 und 0,0280 Grm. H_2O.

Daraus folgt für die wasserfreie Säure die Formel $C_{21}H_{16}O_{10}$ und für die krystallwasserhaltige $C_{21}H_{16}O_{10} + 3H_2O$.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_{10} + 3H_2O$:	Gefunden:
$3H_2O$	11,21	10,82 %.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_{10}$:	Gefunden:
C	58,85	58,88 %
H	3,77	3,56 „ .

Die Coccinsäure unterscheidet sich somit von der Parellsäure bezüglich ihrer empirischen Formel nur durch 1 At. O; sie könnte daher wohl auch als Oxyparellsäure aufgefasst werden. Indess müsste diese Auffassung erst durch weitere Versuche begründet werden.

Was dann die Fraction B betrifft, so wurde dieselbe in heissem Eisessig gelöst und zu der Lösung bis zu beginnender Krystallisation heisses Wasser gebracht, wobei ein Gemenge von Atranorin und einer neuen Substanz, die ich Hämatommin nenne, abgeschieden wird, während eine weitere Substanz, die ebenfalls neu ist und von mir den Namen Hämatommidin erhalten hat, gelöst bleibt.

Um das Hämatommidin zu gewinnen, empfiehlt sich, die essigsaure Lösung mit Soda zu neutralisiren und die nun trübe Flüssigkeit mit Aether auszuschütteln, welcher dann bei seiner Destillation einen durchsichtigen amorphen Rückstand zurücklässt, aus welchem sich auf Zusatz von wenig Alkohol das Hämatommidin als weisse kuglige Krystallaggregate abscheidet. Da sich diese Substanz in kaltem Alkohol ziemlich schwer löst, leicht aber in heissem Alkohol, so bietet die Reindarstellung derselben keinerlei Schwierigkeiten dar.

Das Hämatommidin krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, welche sich aus heissem Alkohol in kugligen Aggregaten abscheiden, was für diese Substanz charakteristisch ist. Es löst sich leicht in Aether, gut in Benzol, Aceton und heissem Eisessig, aus welchen Lösungen es sich allmählich in weissen Nadeln abscheidet; wird die essigsaure Lösung mit heissem Wasser vermischt, so fällt sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Es krystallisirt wasserfrei und schmilzt bei 194°—196°. Die alkoholische Lösung des Hämatommidins, welche neutral reagirt, giebt mit wenig Eisenchlorid, sowie mit Chlorkalklösung keine Färbung. In Ammoniak oder Kalilauge löst sich diese Substanz selbst beim Kochen nicht und bleiben diese Alkalilösungen farblos. Dagegen löst es sich mit gelblicher Farbe in concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, welche beim Erwärmen braunroth wird.

Leider reichte die Menge der Substanz nicht aus, um die procentische Zusammensetzung, eventuell die empirische Formel derselben zu ermitteln.

Die zweite indifferente Substanz genannter Flechte wird, wie oben angeführt, mit Atranorin gemengt erhalten. Durch wiederholtes Erwärmen dieses Gemenges mit Sodalösung lässt sich zwar der grössere Theil Atranorin beseitigen, allein um die letzten Reste desselben wegzuschaffen, bleibt nichts anderes übrig, als das schliessliche Gemisch mit verdünnter Kalilauge zu erwärmen. Das Ungelöste wird dann in heissem Eisessig gelöst und zu der heissen Lösung heisses Wasser bis zur Fällung gebracht, wobei das Hämatommin als weisses Krystallpulver ausfällt. Das Hämatommin löst sich ziemlich schwer in Aether und Alkohol, wenig in starker Essigsäure, nicht in Kalilauge oder Ammoniak und zeigt in alkoholischer Lösung weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk irgend welche Färbung. Es enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 143°—144°.

0,0713 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2055 Grm. CO_2 und 0,0662 Grm. H_2O.

Daraus folgt für das Hämatommin die Formel $C_{10}H_{16}O$, welche

	verlangt:	gefunden:
C	78,86	78,61 %
H	10,62	10,40 „ .

Wahrscheinlich dürfte diese Formel zu verdoppeln, also zu $C_{20}H_{32}O_2$ zu schreiben sein. Ob nun in dem Hämatommin ein Alkohol oder vielleicht ein Ester vorliegt, konnte leider wegen Mangel an Material nicht ermittelt worden.

Die fragliche Flechte enthält also Coccinsäure, Atranorin, Hämatommin und Hämatommidin. Zopf[1]) fand in der mit dieser Flechte nahe verwandten *Haematomma coccineum* Usninsäure, Hämatommsäure[2]), Atranorin und Zeorin; von Interesse wäre es daher wohl, wenn diese Species von Neuem untersucht würde.[3])

[1]) Ann. Chem. 288, 39.

[2]) Die sogenannte Hämatommsäure dürfte nicht anfänglich in der *Hämatomma coccineum* enthalten, sondern erst bei der Untersuchung dieser Flechte aus dem Atranorin entstanden sein.

[3]) Nachdem die vorstehende Mittheilung an die Red. dies. Journ. abgesandt war, erhielt ich Zopf's neueste Abhandlung über Flechtenstoffe (Ann. Chem. 321), in welcher auf S. 48 eine neue Substanz unter dem Namen *Leiphaemin* erwähnt wird, die wohl nichts anderes als Hämatommidin ist, vielleicht gemengt mit etwas Hämatommin.

Ochrolechia pallescens (L.) Kbr. γ) *parella* (L.)
= *Lecanora parella* Schaer.

Diese Flechte wurde von Schunck[1]) untersucht und darin neben Lecanorsäure Parellsäure gefunden, die mit der in *Rhizocarpon geographicum* enthaltenen ätherschwerlöslichen Säure identisch ist. Da nach Zopf[2]) diese Säure mit der von Spica in einer Psoromaart aufgefundenen Psoromsäure identisch ist, so folgt auch nach einem bekannten Axiom die Identität der Parellsäure mit der Psoromsäure. Dies hätte ich der von Zopf[3]) entwickelten Nörgelei entgegen zu halten.

Von Interesse war es jedoch, die *Ochrolechia pallescens* γ) *parella* erneuten Untersuchungen zu unterwerfen. Das hierzu dienende Material verdanke ich theils Hrn. Dr. Zahlbruckner, und war dasselbe von Hrn. Dr. Krauer auf Sandstein bei Triest gesammelt worden, theils Hrn. Prof. v. Ahles, der es aus Norwegen erhielt. Das Resultat der Untersuchung war in beiden Fällen das gleiche: es wurde keine Lecanorsäure gefunden, dagegen kleine Mengen einer neuen Säure, welche ich Ochrolechiasäure nennen möchte. Wurde die bei der Extraction dieser Flechte erhaltene Aetherlösung mit wässriger Kaliumbicarbonatlösung gewaschen, so ging die fragliche Säure an letztere über, während in der Aetherlösung nur Spuren von Substanzen gelöst blieben, welche bei der Destillation derselben als grünlicher amorpher Rückstand zurück blieben.

Die aus der basischen Lösung durch Salzsäure abgeschiedene Säure wurde in Aether aufgenommen, welcher dieselbe bei der Destillation als einen krystallinischen Rückstand zurückliess. Durch Umkrystallisiren der Säure aus heissem Eisessig war sie leicht zu reinigen.

Die Ochrolechiasäure bildet weisse mikroskopisch kleine Nadeln, welche gegen 10% Krystallwasser enthalten und nach dem Trocknen bei 120° erst gegen 280° schmelzen. Diese Säure löst sich bedeutend schwerer in heissem Alkohol als die Parellsäure; sie löst sich auch sehr schwer in heissem Benzol und krystallisirt daraus erst beim Verdunsten des Benzols und zwar in weissen Nadeln. In heissem Eisessig löst sich diese Säure gut, wenig in Aether. Die alkoholische

[1]) Ann. Chem. 54, 274. [2]) Das. 284, 129. [3]) Das. 317, 116.

Lösung der Säure färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurn, giebt dagegen mit Chlorkalklösung keine Färbung. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Ochrolechiasäure farblos; jedoch wird diese Lösung beim Erwärmen rothbraun.

In Kalilauge löst sich die Ochrolechiasäure leicht und farblos und wird daraus durch Salzsäure gallertartig gefällt. In Ammoniak löst sich dieselbe ziemlich schwer und giebt mit Chlorbaryum und Silbersalpeter in dieser Lösung weisse flockige Niederschläge. Beim Kochen der Säure mit der vierfachen Menge Barythydrat und etwas Wasser scheidet sich kohlensaurer Baryt ab, während eine Substanz gelöst bleibt, die nach dem Uebersättigen mit Salzsäure durch Aether ausgeschüttelt werden kann, welcher dann dieselbe bei der Destillation als einen amorphen Rückstand zurücklässt, der in Alkohol gelöst mit wenig Eisenchlorid purpurne Färbung giebt.

Der Umstand, dass in dieser Flechte die Lecanorsäure fehlt, scheint dafür zu sprechen, dass Schunck eine andere Flechte als die oben genannte untersuchte. In der That unterscheidet Hue[1]) nach dem Vorgange von Nylander zwischen der *Lecanora parella* (L.) = *Ochrolechia parella* Mass. und der *Lecanora pallescens* (Nyl.) = *L. parella var. pallescens* Ach. = *Ochrolechia pallescens* Mass., wovon der Thallus der ersteren Flechte gegen Chlorkalklösung sich indifferent verhält, während der der anderen Flechte sich damit röthet. Hr. Hue[2]) nennt diese letztere, Rinden bewohnende Flechte *Lecanora pallescens f. rubescens.* Möglich, dass auch die damit nahe verwandte *Ochrolechia tartarea* mit ins Spiel kommt, obgleich diese Flechte nach Stenhouse keine Lecanorsäure, sondern die ihr ähnliche Gyrophorsäure enthält.

Psora testacea Hoffm.

Diese bei Brand gesammelte Flechte gab mit Aether eine grüne Lösung, welche an Kaliumbicarbonatlösung nichts ab-

[1]) Bulletin de la Société botanique de France 46, 80.

[2]) Briefliche Mittheilung von Herrn Hue. Eine Probe der mir gütigst überlassenen Flechte enthielt indess ebenfalls keine Lecanorsäure oder eine andere mit Chlorkalklösung sich roth färbende ätherlösliche Flechtensäure; dieselbe war frei von Parellsäure. Die fragliche Flechte zeigte nach der Aetherextraction genau dieselbe Rothfärbung mit Chlorkalklösung wie zuvor.

gab. Wurde die Aetherlösung destillirt, so hinterblieb ein schwarzbrauner Rückstand, welcher nichts Krystallinisches enthielt.

Psora lurida (Ach.) Kbr.,

ebenfalls bei Brand gesammelt, lieferte mit Aether eine dunkelgrün gefärbte Lösung, die an Kaliumbicarbonatlösung nur Spuren einer grünlichen amorphen Säure abgab, welche nicht weiter uutersucht wurde. Bei der Destillation der Aetherlösung blieb dann ein dunkelgrüner Rückstand in erheblicher Menge zurück, aus welchem indess nichts Bemerkenswerthes abgeschieden werden konnte.

Psora Limprichtii Stein.

Diese seltene Flechte wurde von mir am Wege von Brand zur Paludalm auf einem Felsblocke gefunden. Obgleich davon nur wenige Exemplare aufgebracht werden konnten, so reichte das Material doch hin, um zu constatiren, dass diese Flechte in chemischer Beziehung kein Interesse darbietet.

Thalloedema coeruleonigricans Lightfoot,

ebenfalls bei Brand gesammelt, gab eine braunroth gefärbte ätherische Lösung, welche nichts Bemerkenswerthes enthielt.

Collema polycarpum (Schaer.) Krempelhuber.

Bei Brand auf Mauern und Felsblöcken aufgenommen, gab mit Aether eine gelbgrün gefärbte Lösung, die an Kaliumbicarbonat Spuren einer amorphen Säure abgab. Die Aetherlösung gab hierauf bei der Destillation einen grünbraunen amorphen Rückstand, welcher sich mit wenig Kalilauge rosa färbte. Krystallisirbare Stoffe konnten aus dieser Flechte durch Aether nicht gewonnen werden.

Damit schliesse ich meine jetzige Mittheilung über Flechten und ihre charakteristischen Bestandtheile und bemerke nur noch, dass ich diese Untersuchung fortsetze.

Feuerbach, 20. März 1902.

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

15. Ueber den Einfluss von Alkylgruppen auf die Reactionsfähigkeit halogenirter Benzole;

von

August Klages und **W. Storp.**

Untersuchungen zahlreicher Forscher wie Lellmann[1]), Körner[2]), Jacobson[3]), Schöpf und Fischer[4]), sowie eine Fülle von Einzelbeobachtungen[5]) zeigen, dass „negative" Gruppen — wie die Halogene, die Nitrogruppe, die Carboxyl- und Sulfogruppe — im Kern befindliche Halogenatome reactionsfähiger machen, sobald sie zu diesen in Ortho- oder Parastellung treten; dass sie dagegen diesen Einfluss nicht ausüben, wenn sie sich in Metastellung zum Halogen befinden.

In Bezug auf die „positive" Methylgruppe ist seit langem bekannt, dass sie im Allgemeinen die Reactionsfähigkeit des Benzolkerns erhöht. Es lassen sich z. B. Mesitylen leichter nitriren[6]) und hydriren[7]), Mesitylen und Durol leichter bromiren und jodiren[8]) als das Benzol. Andererseits zeigt sich, dass auch eine Abspaltung von Alkylen leicht eintritt, sobald eine Anhäufung dieser Gruppen um den Kern stattgefunden hat, denn aus Hexa-, Penta- und Tetramethyl- und Aethylbenzolen[9]) werden durch Behandeln mit Schwefelsäure oder Brom schon in der Kälte Alkylgruppen abgespalten,

[1]) Ber. 17, 2719.

[2]) Jahresber. über die Fortschritte d. Chemie 1875, S. 365, 345.

[3]) Ber. 14, 2114.

[4]) Ber. 22, 903, 3281; 23, 1839, 3440; 24, 3771, 3785, 3808.

[5]) Ber. 4, 4660; 5, 114; 15, 1233; 22, 604; 23, 458, 346 R; 24, 2101; 25, 3006; 26, 12 R; 26, 682, 580 a. a. O.

[6]) Ann. Chem. 224, 381; Ber. 25, 785.

[7]) Ann. Chem. 155, 273.

[8]) Ber. 8, 356; 18, 607, 1272; 19, 212; 25, 1522.

[9]) Ber. 19, 1209; 20, 900; 21, 2814.

Reactionen, die bei den niederen Homologen vollständig ausbleiben.

Eine bestimmte Ansicht über die Wirkung im Kern befindlicher Alkyle ist jedoch erst von Victor Meyer durch das sogenannte Estergesetz ausgesprochen worden, welches sagt, dass Alkyle in ortho- und diortho-Stellung befähigt sind, auf den Verlauf chemischer Reactionen, wie die Ester- und Oximbildung, zu wirken. Eine Erklärung für diese Vorgänge giebt V. Meyer auf Grund räumlicher Verhältnisse im Molekül. Nach ihm ist die Wirksamkeit einer Alkylgruppe nur durch das erste, direct mit dem Benzolkern in Verbindung stehende, Kohlenstoffatom bedingt, und sämmtliche Alkyle sind daher in Bezug auf ihre sterische Wirkung gleich.

Klages und Liecke[1]) haben vor einiger Zeit darauf hingewiesen, dass die Wirkung der Alkyle sich auch in anderer Weise äussern kann und ihre Ergebnisse dahin zusammengefasst: „Alkyle sind nicht nur im Sinne der V. Meyer'schen Auffassung in ortho- und diortho-Stellung, sondern auch, wie die negativen Reste: „Cl, Br, J, NO_2, COOH", befähigt, in ortho-para-Stellung auf den Verlauf chemischer Reactionen zu wirken."

Diese Gesetzmässigkeit wurde bei der Abspaltung von Halogenen aus alkylirten Benzolen beobachtet und für die Methylgruppe nachgewiesen.

Der Eine von uns hat nun die Untersuchung mit Herrn W. Storp weitergeführt und eine Reihe von Jodbenzolen, die kohlenstoffreichere Reste als die CH_3-Gruppe enthalten, auf ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure geprüft. Es hat sich dabei ergeben, dass die Gesetzmässigkeit auch für andere Alkyle gilt, dass aber die Grösse (Raumerfüllung) der Alkylgruppen in ortho- und para-Stellung einen deutlich erkennbaren Einfluss auf den Verlauf der Reaction[2]) ausübt. Durch Anwesenheit von Methylgruppen in ortho-

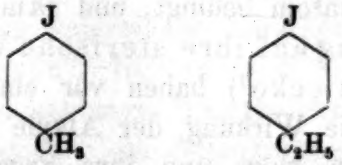
[1]) Dies. Journ. [2] 61, 307.

[2]) Dass die Grösse (Raumerfüllung) der Alkyle auch bei anderen Reactionen nicht ohne Einfluss ist, geht aus Beobachtungen hervor, die ich an anderer Stelle (Ber. 35, Heft 12; dies. Journ. [2] 65, 396) niedergelegt habe. A. K.

Vgl. auch Raikow, Chem. Ztg. 1901, S. 1134.

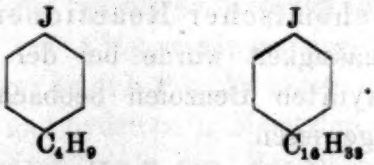
und para-Stellung wird die Abspaltung des Halogens befördert, durch Anwesenheit ihrer Homologen aber verzögert, so dass beispielsweise Methyljodbenzol leichter als Jodbenzol, Butyl- oder Cetyljodbenzol aber schwieriger als dieses gespalten werden.

Ich erläutere das Gesagte an einigen Beispielen und verweise im Uebrigen auf den experimentellen Theil: p-Jodtoluol[1]) wird nach zweistündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 182° total gespalten; beim p-Jodäthylbenzol trat die Spaltung erst nach fünfstündigem Erhitzen auf 218° ein.

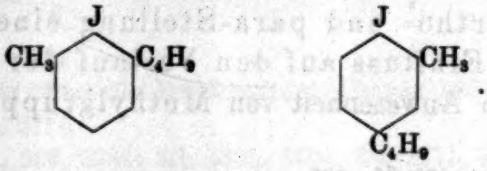


Jodbenzol[2]) wird bei 218° in 5 Stunden zerlegt.

p-Jodisobutylbenzol und p-Jodtertiärbutylbenzol blieben bei fünfstündigem Erhitzen auf 218° unverändert, während Jodcetylbenzol sogar bei 230° nicht gespalten wurde.



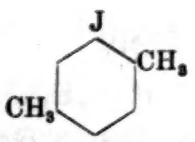
1,3-Dimethyl-2-jodbenzol und 1,3-Dimethyl-4-jodbenzol werden schon beim Kochen mit Jodwasserstoff zersetzt. Ersetzt man die eine Methylgruppe durch den Butylrest, so tritt der verzögernde Einfluss dieser Gruppe deutlich hervor, denn die Spaltung der Jodbutyltoluole erfolgt erst bei 182°.

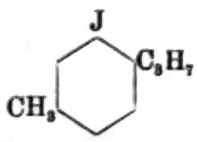


Beim Jod-p-xylol (I) und Jod-p-cymol (II) kommt der Einfluss der Isopropylgruppe ebenfalls zur Geltung:

---

[1]) Klages u. Liecke, dies. Journ. [2] 61, 314.
[2]) ibidem.

(I) 

(II) 

I wird bei 140°; II bei 182° gespalten.

Aehnlich wie die Abspaltung wird auch die Einführung von Jod in den Kern durch Alkyle beeinflusst. Benzol wird beim Kochen mit Jod und Jodsäure in Eisessiglösung nicht angegriffen, Toluol wird langsam jodirt, Aethylbenzol und Isobutylbenzol nehmen Jod leicht auf, dagegen lässt sich das Cetylbenzol wiederum nur äusserst schwer jodiren. Während Mesitylen, s-Dimethyläthylbenzol und s-Triäthylbenzol leicht reagiren, wurde das s-Triphenylbenzol nach dreistündigem Kochen mit Jod und Jodsäure in Eisessiglösung kaum angegriffen.

Die Untersuchung der Jodalkylbenzole wurde so durchgeführt, wie dies Klages und Liecke beschrieben haben; insbesondere gelangten auch hier zur Erzeugung constanter Temperaturen Heizflüssigkeiten zur Verwendung.

Die Reactionsprodukte wurden in der dort beschriebenen Weise isolirt. Nur wenn geringe Mengen der Jodide zur Verfügung standen, wurden die durch Spaltung erhaltenen Produkte ausgeäthert und direct zur Wägung gebracht. Der Bombeninhalt wurde sorgfältig in einen kleinen Scheidetrichter gespült, darauf mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung von der Lauge getrennt. Die ätherische Flüssigkeit wurde zur Entfernung des Jodwasserstoffs wiederholt mit Natriumcarbonatlösung gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und in einen kleinen Kolben filtrirt. Der Aether wurde auf dem Wasserbade vertrieben und der Rückstand gewogen.

Die erforderlichen Jodalkylbenzole wurden theils aus den entsprechenden Basen, theils aus Kohlenwasserstoffen durch directe Jodirung in Eisessiglösung gewonnen. Die auf letzterem Wege erhaltenen Jodbenzole wurden zur Reinigung mit alkoholischem Kali behandelt, dann in die Jodidchloride übergeführt, diese von der Mutterlauge getrennt und sofort durch Jodkalilösung zersetzt.

Experimenteller Theil.

p-Aethyljodbenzol, $C_6H_4(C_2H_5).J$.

20 Grm. Aethylbenzol, 24 Grm. Jod, 8 Grm. Jodsäure (gelöst in 20 Ccm. Wasser) und 100 Ccm. Eisessig wurden unter Rückflusskühlung 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Um die Sublimation des Jods in das Steigrohr zu verhindern lässt man von Zeit zu Zeit etwas Eisessig aus einem in das Steigrohr gehängten Tropftrichter hinzufliessen.

Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, mit Bisulfitlösung entfärbt, und das gewonnene Rohöl mit methylalkoholischem Kali digerirt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Jodäthylbenzol als farbloses Oel aus. Siedepunkt 117°—118° bei 27 Mm. Druck. Ausbeute 22 Grm.; bei 7stündigem Kochen 32 Grm. Zur Reinigung wurde das Oel in dem $1^1/_2$fachen Volumen trocknen Chloroforms gelöst und nach Abkühlen in einer Kältemischung Chlorgas eingeleitet. Nach einiger Zeit scheidet sich, fast momentan, das Jodidchlorid als gelbe, krystallinische Masse ab. Es wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit Chloroform einige Male gewaschen. Schmelzp. 90°.

0,093 Grm. Substanz gaben 0,1606 Grm. AgCl + AgJ.

Berechnet für $C_8H_9JCl_2$:	Gefunden:
$J + Cl_2 = 65{,}36$	65,44 %

Das Jodidchlorid wurde möglichst schnell von Chloroform befreit und in wässrige Jodkalilösung eingetragen. Bei gelindem Erwärmen scheidet sich Jodäthylbenzol als dunkel gefärbtes Oel aus, das mit Bisulfit entfärbt wurde. Bei 112° unter 20 Mm. Druck geht das reine p-Jodäthylbenzol als farbloses, angenehm riechendes Oel über. Spec. Gew. 1,65 bei 14°.

0,1920 Grm. Substanz gaben 0,1954 Grm. AgJ.

Berechnet für C_8H_9J:	Gefunden:
$J = 54{,}74$	54,99 %

Constitutionsnachweis.

Eine gewogene Menge des erhaltenen Jodäthylbenzols wurde nach der von Beran[1]) angegebenen Methode oxydirt. Es entstand aus-

[1]) Ber. 18, 137.

schliesslich p-Jodbenzoësäure. Der Schmelzpunkt der nicht sublimirten Säure lag bei 259°, der der sublimirten Säure bei 265°.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	3 Std.	182°	1,7 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	182°	1,6 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	218°	1,3 Grm.

Theorie 1,37 Grm.

Der Jodirung mit Jod und Jodsäure in Eisessiglösung haben wir vergleichsweise die nachfolgenden Kohlenwasserstoffe unterworfen:

12 Grm. Toluol lieferten beim Kochen mit 15 Grm. Jod, 4 Grm. Jodsäure (in 10 Ccm. Wasser gelöst), und 25 Ccm. Eisessig nach 4 Stunden nur 3—4 Grm. Jodtoluol. Siedep. 205°—210°.

12 Grm. Aethylbenzol unter derselben Bedingungen: 14 Grm. Jodäthylbenzol. Siedep. 115°—116° bei 23 Mm. Druck.

14 Grm. krystallisirtes p-Xylol gaben nach 4stündigem Kochen 22 Grm. reines Jodparaxylol. Siedep. 114°—115° bei 20 Mm.

12 Grm. m-Tertiärbutyltoluol: 18 Grm. Jodbutyltoluol. Siedep. 157°—158° bei 30 Mm. Druck.

p-Tertiärbutyljodbenzol, $C_6H_4.C(CH_3)_3.J$,

ist von Pahl[1]) aus dem Tertiärbutylanilin und neuerdings von Willgerodt[2]) auf demselben Wege erhalten und genau beschrieben worden. Für das Jodidchlorid, welches in Chloroformlösung dargestellt wurde, fanden wir den von Willgerodt angegebenen Schmelzp. 74° (gefunden 75°—76°, $^1/_2$ Stunde nach der Darstellung bestimmt). Nach zweitägigem Stehen im Exsiccator stieg der Schmelzpunkt auf 81°—82°, nach 10 Tagen sogar auf 90°, ohne dass das Aussehen der Substanz sich erheblich änderte.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
5 Grm. Sb + 10 Ccm. HJ + 1 Grm. P	5 Std.	140°	4,8 Grm.
5 Grm. Sb + 10 Ccm. HJ + 1 Grm. P	5 Std.	182°	4,7 Grm.
5 Grm. Sb + 10 Ccm. HJ + 1 Grm. P	5 Std.	218°	50 % Butylbenzol neben unverändertem Jodid

[1]) Ber. 17, 1233. [2]) Das. 34, 3668

p-Isobutyljodbenzol, $C_6H_4(C_4H_9).J$.

Isobutylbenzol wurde nach der Methode von Tadeusz[1]) aus Benzol und Isobutylchlorid bei Gegenwart von Aluminiummetall und Quecksilberchlorid dargestellt. Aus 240 Grm. Benzol wurden 52 Grm. Isobutylbenzol vom Siedep. 166° bis 168° erhalten.

50 Grm. Isobutylbenzol, 38 Grm. Jod, 12 Grm. Jodsäure (gelöst in 30 Grm. Wasser) und 120 Ccm. Eisessig werden 3 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht, das Reactionsprodukt mit Wasser verdünnt, mit Bisulfitlösung entfärbt, und das schwere Oel im Scheidetrichter abgetrennt. Ausbeute 52 Grm.

Das Rohprodukt wurde mit der gleichen Volummenge methylalkoholischem Kali $^1/_2$ Stunde lang unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erwärmt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit der doppelten Volumenmenge Chloroform verdünnt. Beim Einleiten von Chlor in der Kälte erstarrte die Flüssigkeit bald zu einem gelben Krystallbrei. Die Mutterlauge wurde durch Absaugen entfernt, und das Jodidchlorid sofort mit warmer Jodkaliumlösung zersetzt. Das abgeschiedene Jodbutylbenzol wurde mit Bisulfitlösung entfärbt, getrocknet und im Vacuum fractionirt. Es geht bei 120°—121° unter einem Druck von 11 Mm. farblos über, wird aber an der Luft bald gelb und besitzt aromatischen Geruch. Spec. Gew. 1,44 bei 11°.

0,1012 Grm. Substanz gaben 0,0918 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}.J$:	Gefunden:
J = 48,84	49,02 %.

Das Jodidchlorid schmilzt bei 95°.

0,0962 Grm. Substanz gaben 0,1524 Grm. AgJ + AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{13}.JCl_2$:	Gefunden:
$J + Cl_2 = 59,82$	60,09 %.

[1]) Chem. Centralbl. 1900, S. 591.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	2 Std.	182°	2,9 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	182°	2,9 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	218°	2,1 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	3 Std.	240°	1,45 Grm.

Theorie 1,54 Grm.

p-Cetyljodbenzol, $C_6H_4(C_{16}H_{33}).J$.

Die Jodirung des Cetylbenzols liefert nur gute Ausbeuten, wenn sie mit einem grossen Ueberschuss von Jod durchgeführt wird.

20 Grm. Cetylbenzol, 20 Grm. Jod, 4 Grm. Jodsäure (gelöst in 15 Ccm. Wasser) und 75 Ccm. Eisessig wurden 12 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, das Reactionsprodukt in Wasser gegossen, mit Bisulfit entfärbt und mit methylalkoholischem Kali etwa eine $^1/_2$ Stunde lang digerirt. Aus der methylalkoholischen Lösung wird durch Eingiessen in Wasser und Ausäthern rohes Cetyljodbenzol gewonnen. Um es zu reinigen, wurde es im Vacuum destillirt. Die bei 260° bis 265° unter 20 Mm. Druck überdestillirende Fraction, ein farbloses, leicht erstarrendes Oel, wurde in Chloroform gelöst und daraus durch Einleiten eines lebhaften Chlorstromes das Jodidchlorid gewonnen. Es scheidet sich als gelblichgrüne Krystallmasse ab, die schnell getrocknet und durch Jodkalilösung zersetzt wurde. Nach der Entfernung des Jods durch Bisulfit wurde das so erhaltene Cetyljodbenzol aus einer Mischung von Petroläther und Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 38°; farblose Blättchen.

0,0498 Grm. Substanz gaben 0,0274 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{22}H_{37}J$:	Gefunden:
J = 29,66	29,78 %.

Schmelzpunkt des Jodidchlorides 86° unter lebhafter Zersetzung.

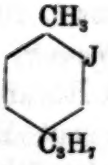
0,0528 Grm. Substanz gaben 0,0586 Hrm. AgJ + 2AgCl.

Berechnet für $C_{22}H_{37}.JCl_2$:	Gefunden:
$J + Cl_2$ = 39,69	38,51 %.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
0,5 Grm. Sb + 1 Grm. HJ + 0,1 Grm. P	5 Std.	182°	0,45 Grm.
0,4 Grm. Sb + 0,8 Grm. HJ + 0,1 Grm. P	5 Std.	218°	0,4 Grm.
0,4 Grm. Sb + 0,8 Grm. HJ + 0,1 Grm. P	5 Std.	230°	0,35 Grm.

Der Schmelzpunkt des nach dem Erhitzen erhaltenen Produktes war nahezu unverändert. Er war von 38° (Schmelzpunkt des Jodcetylbenzols) auf 37° gesunken. Eine Spaltung war nicht eingetreten, da Cetylbenzol bei 32° schmilzt und ein Gewichtsverlust der Substanz nicht zu constatiren war.

2-Jodcymol, 

,

wurde aus 2-Cymidin nach der Sandmeyer'schen Reaction gewonnen. Die Base lässt nach Semmler[1]) aus dem Thujonoxim durch Behandeln mit alkoholischer Schwefelsäure darstellen. Da Semmler über die Ausbeute nichts näheres berichtet, so geben wir folgende Daten:

50 Grm. reines, aus der Bisulfitverbindung isolirtes Thujon (Siedep. 84,5° bei 13 Mm.) lieferten 35 Grm. Thujonoxim (Siedep. 133° bei 15 Mm. Druck). Aus 30 Grm. Thujonoxim wurden 15 Grm. 2-Cymidin erhalten, welches bei 118° unter 12 Mm. Druck als farbloses, aromatisch riechendes Oel überging.

10 Grm. Cymidin wurden unter Umrühren in 100 Ccm. concentrirter Salzsäure eingetragen, wobei sich das Chlorhydrat der Base in glänzenden, weissen Krystallblättern abscheidet. Der Krystallbrei wird abgekühlt und mit einer Lösung von 8 Grm. Natriumnitrit in 25 Ccm. Wasser versetzt. Das Chlorhydrat geht in Lösung, gleichzeitig scheidet sich eine geringe Menge einer harzig-öligen Masse ab, die beim Filtriren auf dem angefeuchteten Filter zurückbleibt. Die klare Diazonium-

[1]) Ber. 25, 3352.

lösung lässt man in eine Auflösung von 30 Grm. Jodkalium in 50 Ccm. Wasser einfliessen. Nach einigen Stunden erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade, macht die Flüssigkeit alkalisch und treibt das Jodid im Dampfstrom über. Nach dem Trocknen fractionirt man es im Vacuum. 2-Jodcymol geht bei 139° unter 23 Mm. Druck farblos über. Spec. Gew. 1,46 bei 14°.

0,0834 Grm. Substanz gaben 0 0758 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}J$:	Gefunden:
J = 48,84	49,11 %.

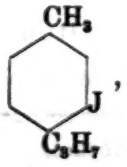
Das Jodidchlorid des 2-Jodcymols

bildet gelblich gefärbte Krystalle, die bei 92,5° unter Zersetzung schmelzen. Es scheidet sich beim Einleiten von Chlor in die auf 0° gekühlte Lösung des Jodids in dem doppelten Volumen Chloroform aus.

0,2470 Grm. Substanz gaben 0,3924 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}JCl_2$:	Gefunden:
$J + Cl_2 = 59,83$	60,27 %.

Durch Behandeln mit Jod und Jodsäure in Eisessiglösung lässt sich aus p-Cymol ebenfalls in guter Ausbeute Jodcymol gewinnen, das, soweit sich aus dem Verhalten der Jodidchloride, der specifischen Gewichte und der Siedepunktsdifferenz schliessen lässt, mit dem 2-Jodcymol nicht identisch ist. Es bleibt für dasselbe daher die Constitution des

3-Jodcymols, 

,

übrig. Es ist wahrscheinlich, dass die aus Cymol und Jodschwefel kürzlich von Edinger und Goldberg[1]) dargestellte Verbindung ebenfalls 3-Jodcymol ist.

27 Grm. Cymol, 25 Grm. Jod, 8 Grm. Jodsäure (gelöst in 25 Grm. Wasser) und 100 Ccm. Eisessig wurden unter Rückflusskühlung drei Stunden lang im Phosphorsäurebade erwärmt.

---

[1]) Ber. 33, 2882.

Das Reactionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, mit Bisulfitlösung entfärbt, und im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt. Das Rohprodukt wurde mit methylalkoholischem Kali gekocht und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen geht das Jodid bei 120°—125° bei 13 Mm. Druck über.

Zur weiteren Reinigung verdünnt man es mit dem doppelten Volumen Tetrachlorkohlenstoff und leitet im raschen Strome Chlor durch die Flüssigkeit bis sich das Jodidchlorid abscheidet. Es wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und dann sofort mit Jodkaliumlösung zersetzt. Nach dem Entfärben mit Bisulfitlösung trennt man das schwere Oel ab und fractionirt es nach dem Trocknen im Vacuum. Zwischen 122°—124° bei 13 Mm. Druck geht das Jodcymol farblos über, an der Luft färbt es sich bald. 3-Jodcymol ist eine angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,52 bei 13°. Das Jodidchlorid schmilzt bei 87°, ist leicht löslich in Chloroform, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff.

0,0722 Grm. Substanz gaben 0,0656 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}J$:	Gefunden:
J = 48,84	49,1 %.

0,0688 Grm. Substanz gaben 0,1062 Grm. AgJ + 2 AgCl.

Berechnet für $C_{10}H_{13}JCl_2$:	Gefunden:
$J + Cl_2$ = 59,83	58,54 %.

Spaltungen der Jodcymole:

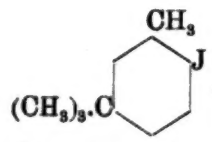
a) 1-Methyl-3-jod-4-isopropylbenzol.

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	2,00 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	182°	2,00 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	218°	1,50 Grm.

b) 1-Methyl-2-jod-4-isopropylbenzol.

3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,5 Grm. P	5 Std.	182°	1,95 Grm.

Theorie 1,55 Grm.

1-Methy-5-tertiärbutyl-2-jodbenzol, 

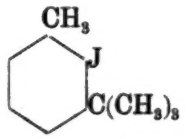
,

wurde nach Effront[1]) aus Butyl-o-toluidin dargestellt. Das rohe Jodid wurde im Dampfstrom übergetrieben und nach dem Trocknen im Vacuum fractionirt. Farbloses Oel, Siedep. 132° bei 13 Mm. Spec. Gew. 1,41 bei 13°.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	gekocht	2,85 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	2,60 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	182°	1,55 Grm.

Theorie 1,62 Grm

1-Methyl-3-tertiärbutyl-2-jodbenzol, 

,

wurde aus der sogenannten „Ehrhardt'schen Base"[2]) gewonnen, welche aus o-Toluidin, Isobutylalkohol und Chlorzink durch Erhitzen im Rohr auf 280° dargestellt worden war. Die Rohbase wurde mit Ammoniak abgeschieden und fractionirt. Aus der Fraction Siedep. 240°—245° wurde das schwefelsaure Salz bereitet, und dieses der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die aus dem reinen schwefelsauren Salz mit Ammoniak abgeschiedene Base geht zwischen 243°—244° über.

20 Grm. Methyl-2-amino-3-tertiärbutylbenzol wurden in verdünnter Salzsäure (100 Grm. concentrirte Salzsäure und 100 Grm. Wasser) gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 16 Grm. Natriumnitrit in 40 Grm. Wasser versetzt. Die Diazoniumlösung wurde mit einer Lösung von 50 Grm. Jodkalium in 100 Ccm. Wasser versetzt und nach einigen Stunden gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssig-

[1]) Ber. 17, 2325. [2]) Das. 17, 2340.

keit wurde stark alkalisch gemacht, und das Jodid im Dampfstrom übergetrieben. Nach dem Trocknen siedet es im Vacuum bei 132°—133° unter 13 Mm. Druck. Es ist eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Spec. Gew. 1,46 bei 13°.

0,0776 Grm. Substanz gaben 0,0662 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{11}H_{15}J$:	Gefunden:
J = 46,34	46,1 %.

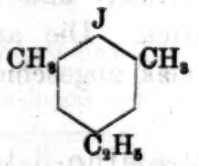
Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	gekocht	2,4 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	2,4 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	182°	1,45 Grm.

Theorie 1,62 Grm.

s-Dimethyläthyljodbenzol

wurde durch directes Jodiren von symmetrischem Aethylmetaxylol gewonnen. Hierbei kann das Jodatom entweder zwischen die Methylgruppen oder zwischen eine Methyl- und die Aethylgruppe treten. Jacobsen[1]) hat die Bromverbindung des symmetrischen Aethylmetaxylols dargestellt und bewiesen, dass in dieser Verbindung das Bromatom zwischen beide Methylgruppen getreten ist. Es ist daher für das Dimethyläthyljodbenzol eine ähnliche Structur:



wahrscheinlich.

Sym. Aethylmetaxylol wurde nach der von Gattermann und Beck angegebenen Methode aus Metaxylol, Aethylen und Aluminiumchlorid dargestellt. Um das ganz reine symmetrische Produkt zu erhalten, versuchten wir aus der zwischen 175°—195° übergehenden Fraction ein krystallisirendes Diketon darzustellen, um daraus den Kohlenwasserstoff mit Phosphorsäure wieder abzuscheiden. Obwohl verschiedene Versuche mit wechselnden Mengen Acetylchlorid und Aluminiumchlorid angestellt

[1]) Ber. 25, 1536.

wurden, konnten nur ölige Substanzen erhalten werden, die zur Reinigung nicht geeignet waren.

Es wurde daher, da nach Gattermann die Reinigung durch Fractioniren nicht zu erreichen ist, folgende beim sym. Triäthylbenzol[1]) benutzte Methode der Trennung des Kohlenwasserstoffgemisches durchgeführt.

Der Kohlenwasserstoff wurde durch Erwärmen mit dem mehrfachen Volumen concentrirter Schwefelsäure sulfurirt, und die so erhaltene Lösung der Sulfosäuren mit dem doppelten Volumen Phosphorsäure versetzt. In der Kälte mischen sich die Flüssigkeiten, beim Erwärmen auf 80° beginnt die Zersetzung. Man erwärmt weiter bis auf 100°, hebt den abgeschiedenen Kohlenwasserstoff ab und fractionirt ihn über Natrium, nachdem man ihn vorher längere Zeit damit erhitzt hat. Aus der zwischen 183°—185° übergehenden Fraction wurde das Jodid dargestellt.

15 Grm. symmetrisches Aethylmetaxylol, 15,5 Grm. Jod, 4 Grm. Jodsäure (gelöst in 10 Grm. Wasser) und 50 Ccm. Eisessig wurden 3 Stunden lang unter Rückflusskühlung gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das überschüssige Jod mit Bisulfitlösung entfernt und das schwere Oel im Scheidetrichter abgetrennt. Das Rohprodukt wurde mit methylalkoholischem Kali eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, das Alkali durch Waschen entfernt, und das Jodid nach dem Trocknen im Vacuum fractionirt. Jodäthylmetaxylol geht bei 142°—144° unter 22 Mm. Druck farblos über. Spec. Gew. 1,54 bei 13°.

0,1054 Grm. Substanz gaben 0,0948 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{13}J$:	Gefunden:
J = 48,84	48,60 %.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	1,7 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	3 Std.	182°	1,5 Grm.

Theorie 1,54 Grm.

s-Triäthyljodbenzol

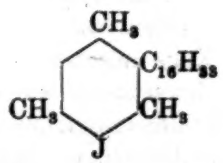
ist bereits von A. Klages gelegentlich der Darstellung von s-Triäthylbenzol beschrieben worden.

[1]) Dies. Journ. [2] **65**, 394.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	gekocht	2,2 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	1,6 Grm.

Theorie 1,6 Grm.

Jodcetylmesitylen, 

20 Grm. Cetylmesitylen, 9 Grm. Jod, 3 Grm. Jodsäure (gelöst in 8 Ccm. Wasser) und 40 Ccm. Eisessig wurden 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsprodukt wird nach dem Entfärben mit Bisulfitlösung in Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten desselben mit methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbade erwärmt und mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Jodcetylmesitylen schmilzt bei 44°; es krystallisirt aus Alkohol in warzenförmigen Aggregaten.

0,0666 Grm. Substanz gaben 0,033 Grm. AgJ.

Berechnet für $C_{25}H_{43}J$:	Gefunden:
J = 26,78	27,0 %.

Spaltung:

Angew. Substanz	Zeit	Temp.	Zurückgew. Subst.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	gekocht	2,20 Grm.
3 Grm. Sb + 6 Grm. HJ + 0,6 Grm. P	5 Std.	140°	2,10 Grm.

Theorie 2,19 Grm.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

LII. Ueber die Reduction aromatischer Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure;

von

Joh. Pinnow.

Vor etwa einem Jahre[1]) gab ich an, dass die Reduction aromatischer Nitrokörper durch Zinn und Salzsäure erleichtert werde, wenn man etwas Graphit zur Reactionsmasse giebt. Dieser Kunstgriff, der für gewöhnlich ohne Bedeutung ist, dürfte einigen Nutzen gewähren, wo es sich um Reactionsbedingungen handelt, die die Reduction verlangsamen, wie möglichst niedere Temperatur und Verdünnung der Säure. Der Graphit spielt dann dieselbe Rolle wie bei der Entwicklung des Wasserstoffs aus Zink und verdünnter Schwefelsäure ein das Zink berührender Platindraht. Die genannten, die Reaction hemmenden Bedingungen hatten sich entsprechend den Beobachtungen W. Löb's als vortheilhaft erwiesen für die Reduction solcher aromatischer Nitrokörper, welche in einer die Ausbeute oder Reinigung der Base beeinträchtigenden Menge chlorhaltige Derivate liefern. Den praktischen Beweis, dass ceteris paribus Graphit die Reduction beschleunigt, war ich seiner Zeit schuldig geblieben.

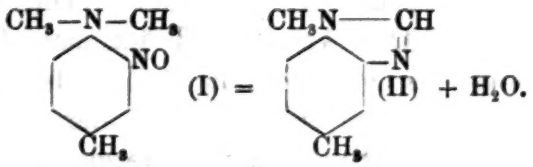
Die Durchmischung der Reactionsmasse, zerriebenes Zinn, verdünnte Salzsäure, m-Nitrodimethyl-p-toluidin mit bezw. ohne Graphit, liess sich mittelst eines Rührers gleichmässig nicht sicher bewirken, da ich entweder auf Verwendung desselben Rührers oder garantirt gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit verzichten musste. Die Durchschnittsgeschwindigkeit konnte für diese nach meinen seitherigen Erfahrungen nicht eintreten. Es wurden daher zwei Standflaschen à 75 Ccm., die 119,8 Grm. bezw. 128,2 Grm. wogen, mit je 4 Grm. Nitrodimethyltoluidin, 50 Ccm. Salzsäure von 14,7 % und 2,5 Grm. zerriebenem Zinn

[1]) Dies. Journ. [2] **63**, 352.

beschickt, in die schwerere Flasche noch 0,3 Grm. Graphit gegeben und die Flaschen symmetrisch in einer Kiste postirt; diese wurde in schaukelnde Bewegung versetzt, dass die Flüssigkeiten rotirten. Zur Controllirung der fortschreitenden Reduction den nicht verbrauchten Nitrokörper in einem abgemessenen Flüssigkeitsquantum titrimetrisch zu bestimmen, war wegen der Ausscheidung des schwerlöslichen Doppelsalzes $2C_9H_{12}N_2O_2$, 2HCl, $SnCl_4$ nicht angebracht. Da Vergleichswerthe genügen, bestimmte ich die Temperatur und fand diese bei einer Anfangstemperatur von 20° nach 10 Minuten zu 24,1° in der graphitfreien, zu 24,9° in der graphithaltigen Mischung. Nach weiteren 15 Minuten hatten beide Proben eine Temperatur von 26,6° angenommen. Bei einem zweiten Versuch wurde durch Vorbehandlung mit 0,7 Grm. Zinn (natürlich zunächst ohne Graphitzugabe) bei möglichst niederer Temperatur alles Nitrodimethyltoluidin entweder reducirt oder in das schwerlösliche Doppelsalz verwandelt und dann wie vorstehend verfahren. Anfangstemperatur 18,6°, nach 15 Minuten 21° (graphithaltige Mischung) bezw. 20,8°, nach 30 Minuten 21,9° bezw. 21,6°. Dass gegen Ende des Versuches die Temperatur der graphitfreien Mischung die der graphithaltigen erreicht, erklärt sich durch das anfängliche Zurücktreten der Reduction und Verbleiben grösserer Mengen Nitrokörper in jener, die vermöge der grösseren Oberfläche den der Lösung entzogenen Nitrokörper schneller ersetzen können. An der durch die Graphitzugabe bewirkten Reactionsbeschleunigung wird dadurch nichts geändert.

In der citirten Abhandlung war hervorgehoben, dass bei der Reduction des Nitrodimethyltoluidins mit Zinn und verdünnter Salzsäure bei Gegenwart von Graphit trotz einer Reactionsdauer von zwei Stunden und Temperatursteigerung bis auf 42° N-2-Dimethylbenzimidazol (II) nicht in Spuren erhalten wurde, die Reduction im Kurzschlusselement hingegen durchschnittlich 40% des Gesammtreductionsproduktes an diesem lieferte, obschon die Temperatur 20° nie überstieg. Ein in verdünnter Salzsäure stehender Zinncylinder war durch einen starken Kupferbügel mit einer Kohleplatte verbunden, die innerhalb einer Thonzelle in einer salzsauren Lösung von

Nitrodimethyltoluidin sich befand.[1]) Ein besonderer Versuch hatte gelehrt, dass bei der üblichen Reduction unter Graphitzugabe eine Mindesttemperatur von 50° zur Bildung des genannten Körpers erforderlich ist, den man aus dem Nitrosodimethyltoluidin (I) unter Wasserabgabe entstanden zu denken hat:



Nach Haber[2]) stellt der Nitrosokörper die nothwendig zu durchschreitende erste Phase der Reduction eines Nitrokörpers dar. Im Sinne dieser Theorie müsste das vollständige Ausbleiben von dessen Condensationsprodukt gedeutet werden durch die unendlich viel grössere Geschwindigkeit der fortschreitenden Reduction gegenüber der Condensation zum Benzimidazol. Indessen könnte das Verhältniss der Geschwindigkeitscoefficienten wohl ein starkes Zurückbleiben, aber nicht ein gänzliches Fehlen des Benzimidazols erklären. Dabei beachte man, dass die Condensation auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht so träge verläuft, dass sie sich der Beobachtung entzieht; locale Temperaturerhöhungen in den Poren der Kohleplatte dürfen nach den unten mitzutheilenden Erfahrungen als Erklärung für die Condensation im Kurzschlusselement nicht herangezogen werden. Genügt aber das Verhältniss der Geschwindigkeitscoefficienten zur Erklärung der einander scheinbar widersprechenden Resultate nicht, so muss der Nitrosokörper entweder im Kurzschlusselement der Reductionsphäre gleich nach der Entstehung zum grossen Theile entzogen werden und der allein für ihn noch möglichen Reaction, nämlich der Condensation, anheimfallen oder bei der Reduction mit Zinn, verdünnter Salzsäure und Graphit bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht entstehen. Für die erste Auffassung spricht die Reduction im Kurzschlusselement unter Ersatz der Kohle durch blankes Platinblech.

---

[1]) Die Kohle war absolut frei von Mangan (Braunstein).

[2]) Zeitschr. f. ang. Ch. 1900, S. 439.

20 Grm. Nitrodimethyltoluidin wurden in 150 Ccm. Salzsäure von 20% gelöst und in die Thonzelle gegeben, in welcher sich das Platinblech befand, von dessen Oberfläche 165 Qcm. in Betracht kamen. Der Zinncylinder stand in 300 Ccm. Salzsäure von 14%. Von ihm kommen 231 Qcm. zur Geltung. Die Kette wurde durch ein Milliampèremeter geschlossen. Versuchsdauer 45 1/3 Stunden. Die Stromstärke sank von 0,47 bis 0,026 Ampère. Trägt man die Angaben des Ampèremeters als Ordinaten, die Zeiten als Abscissen ein, verbindet die Punkte, schneidet das von der Curve und den Achsen eingeschlossene Stück aus und vergleicht sein Gewicht mit dem eines Stückes des gleichen Papiers, welches einer Ampèrestunde entspricht, so findet man, dass das Element 2,27 Ampèrestunden geliefert hat. Da indessen 14,3 Grm. Zinn gelöst wurden, so ist dieses nur zu 34,8% ausgenutzt worden. Es findet denn auch am Zinn eine deutlich wahrnehmbare Wasserstoffentwicklung statt. Erhalten wurden 0,97 Grm. Dimethylbenzimidazol und 0,65 Grm. von diesem freies chlorhaltiges Oel, welches aus den beiden Diaminen bestand. 15,95 Grm. Nitrokörper wurden wiedererhalten. Nimmt man an, dass die Diamine in gleicher Menge enstanden sind, so entfallen 63% der isolirten Reductionsprodukte auf das Dimethylbenzimidazol bezw. den Nitrosokörper.

Der Versuch wurde unter Verwendung einer Kohleplatte, von deren äuserer Oberfläche 170,5 Qcm. zur Geltung kamen, unter im übrigen gleichen Bedingungen wiederholt. Versuchsdauer 44 3/4 Stunden. Nitrodimethyltoluidin 8,8 Grm., Dimethylbenzimidazol 2,2 Grm., nicht destillirtes Gemenge der Diamine 3,6 Grm. gingen zwischen 232°—235° über; Abnahme des Zinncylinders 18,2 Grm., Ampèrestunden 6,79 = 81,6%. Eine quantitative Trennung der Diamine liess sich seither nicht bewerkstelligen. Wird daher auf Grund der bei älteren Versuchen erkannten Beziehungen zwischen Ausbeute und Siedetemperatur ein Höchstgehalt von 10% Chlorkörper angenommen, so kommen 39% des isolirten Reductionsproduktes auf Dimethylbenzimidazol, während sich 42% berechnen, wenn — was völlig ausgeschlossen ist — nur Chlorkörper daneben entstand. Die Annahmen sind also auf das Resultat fast ohne Einfluss. Nach diesen beiden Versuchen ist die Reductions-

energie bedeutend grösser bei Verwendung von Kohle als von Platin, sowohl was die in gleicher Zeit von dem Element gelieferte Zahl von Ampèrestunden als auch die Phase anbetrifft, bis zu welcher durchschnittlich die Reduction vorschreitet. Soll die Ursache hierfür gesucht werden in der durch die Porosität bedingten grösseren Oberfläche der Kohle, deren Wirkung durch die Schwierigkeit des Austausches der Flüssigkeitsmassen inner- und ausserhalb der Kohle zum guten Theil compensirt werden müsste, oder wird die Oberfläche überzogen von dem schwerlöslichen Nitrodimethyltoluidinchlorhydratzinntetrachlorid? Dieses Doppelsalz könnte zerfallen unter Reduction des Nitrokörpers, würde sich mit unverändertem Nitrodimethyltoluidin stets neu bilden und den Nitrosokörper von dem allein wirksamen, nämlich an der Electrodenoberfläche adsorbirten[1]) Wasserstoff abschliessen. Nur die Erhöhungen wie die Ränder des Platinblechs würden das Diaphragma[2]) durchbrechen und dem Wasserstoff den Zutritt zu dem Nitrosokörper gestatten. Bei der Reduction mit Zinn, Graphit und Salzsäure würde diese Haut durch die in stetiger Bewegung erhaltene Flüssigkeit entfernt und die Oberfläche des Graphits freigelegt werden. Aber auch gegen diese Ausführungen liesse sich vielleicht einwenden, dass sie nur ein starkes Zurücktreten des Dimethylbenzimidazols, nicht dessen völliges Ausbleiben deuten und dass der Procentsatz an diesem Körper nicht geändert wurde, als ich den Zinn- durch einen Zinkcylinder ersetzte.

Dann bliebe noch als Erklärung ein energischerer Eingriff des Wasserstoffs bei Verwendung von Zinn, Graphit und Salzsäure als im Kurzschlusselement, gegründet auf die grössere Nähe von Zinn und Kohle. Gleichzeitig wäre auf die Forderung zu verzichten, dass als intermediäres Produkt der Reduction der Nitrosokörper nicht nur entstehen kann, sondern muss.

Wenn übrigens die relativen Geschwindigkeitscoefficienten für das Versuchsergebniss maassgebend waren, so konnte die

---

[1]) Haber, Zeitschr. f. angew. Ch. 1900, S. 438.

[2]) E. Müller führt die Wirkung des Chromatzusatzes bei der Chloralkalielektrolyse auf Diaphragmenbildung zurück.

Reduction durch Einschalten eines grossen Widerstandes verlangsamt werden, ohne dass die Condensationsgeschwindigkeit des Nitrosokörpers und die Umlagerungsgeschwindigkeit des Hydroxylaminokörpers beeinflusst wurden. Die relative Menge des Dimethylbenzimidazols und Chlordimethyltoluylendiamins musste gesteigert werden. Der oben geschilderte Versuch im Kurzschlusselement wurde unter Verwendung von Kohle wiederholt, doch durch Einschalten eines allmählich verringerten Widerstandes dafür gesorgt, dass nie ein Strom über 0,108 Ampère circulirte. Versuchsdauer 67 Stunden, Nitrodimethyltoluidin 9,9 Grm., Dimethylbenzimidazol 1,8 Grm., rohe Diamine 3,1 Grm. (von 234° bis 247° unter schnellem Steigen der Temperatur siedend); Abnahme des Zinncylinders 18,3 Grm., Ampèrestunden 5,32 = 63,8%. Die Diamine gaben selbstverständlich starke Chlorreaction. Je nachdem das Diamin nur als chlorfreies oder nur als chlorhaltiges Produkt gerechnet wird, macht der zum Dimethylbenzimidazol reducirte Nitrokörper 36% bezw. 42% der in Form ihrer Reductionsprodukte isolirten Substanz aus. Die relative Menge des Benzimidazols ist nicht, die des Chlorkörpers bedeutend gesteigert worden. Nur im letzten Falle hat die Verschiebung der Reactionscoefficienten den von der Theorie vorausgesagten Erfolg gehabt und diese bestätigt. Das Dimethylbenzimidazol dürfte daher auch auf Grund des eben beschriebenen Versuches nicht dem veränderten Verhältniss der Reactionscoefficienten sein Auftreten im Kurzschlusselement verdanken.

Versuche, den Nitrosokörper oder ein Reactionsprodukt desselben auf andere Weise zu erhalten, waren erfolglos. Beim Kochen mit alkoholischen Kali mit oder ohne Zinkstaub entwickelt Nitrodimethyltoluidin geringe Mengen aminartig riechende Gase und ähnelt in dieser Hinsicht dem Nitrosodimethylanilin, dem es in seiner Entstehung aus tertiärem Amin, Natriumnitrit und Salzsäure an die Seite zu stellen ist. Mit Formaldehyd in der Hitze wurde weder in neutraler, noch in saurer Lösung eine nennenswerthe Reaction erzielt.

In der eingangs citirten Arbeit hatte ich darauf hingewiesen, dass gewisse Gruppen (NR_2, NRR^1, OR, R) in Nachbarstellung zu NO_2 das Auftreten chlorirter Amine bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure zu begünstigen pflegen.

Es ist interessant, dass die elektrolytische Reduction ein gleiches Resultat zu liefern scheint. Wenigstens erhielt Chilesotti[1]) aus Nitrobenzol bei der elektrolytischen Reduction mit Kathode aus Nickeldrathnetz und Zugabe von etwas Zinnchlorür zur schwach salzsauren Lösung nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf Anilin von einheitlichem Siedepunkte, während das in analoger Weise gewonnene o-Toluidin von 197°—199° überging. „Nach der Abscheidung aus dem Destillate waren die Körper völlig rein". Wenn eine innerhalb zweier Grade liegende Siedetemperatur das Kriterium völliger Reinheit ist, so war freilich das o-Toluidin „völlig rein". Da mir leider nur der von F. Förster angefertigte deutsche Auszug zur Verfügung stand, weiss ich nicht, ob die Rückstände der Wasserdampfdestillation untersucht wurden. Die Anwendung des für die Technik werthvollen Verfahrens[2]) dürfte bei der Darstellung neuer aromatischer Amine noch auf einige Schwierigkeiten stossen.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. 8, S. 5.
[2]) D.R.P. 116942 u. 117067.

Zur Geschichte des Fenchens.

Eine Antwort an Herrn Kondakow;

von

O. Wallach.

Herr Kondakow beschäftigt sich seit längerer Zeit mit Untersuchungen in der Terpenreihe und giebt dabei gelegentlich auch historische Darlegungen über die Entdeckung und Bearbeitung der von ihm in Angriff genommenen Verbindungen. Obgleich diese Auslassungen zum Theil sehr anfechtbar sind, habe ich es bisher nicht für nöthig gehalten, den Darstellungen des Herrn Kondakow entgegenzutreten. Die Art und Weise, in welcher Herr Kondakow sich in seiner letzten Publication[1]) gegen mich wendet, ist aber doch so beschaffen, dass ich mich zu einer kurzen Entgegnung entschliessen muss — unter Ablehnung jeder weiteren polemischen Auseinandersetzung über den Gegenstand.

In den letzten Jahren habe ich mehrfach Untersuchungen über die aus dem Fenchylalkohol durch das Fenchylchlorid hindurch gewinnbaren Fenchene veröffentlicht.[2]) Als Resultat dieser Arbeiten hat sich ergeben, dass sich aus ein und demselben Fenchylalkohol verschiedene Chloride und verschiedene Fenchene ableiten lassen.

Bereits 1898 waren zwei Fenchene, $C_{10}H_{16}$, durch ihr Verhalten bei der Oxydation scharf charakterisirt (Ann Chem. 302, 385).

Aus beiden entstanden isomere Oxyfenchensäuren, $C_{10}H_{16}O_3$, welche ihrerseits bei weiterer Oxydation auch in isomere Fenchocamphorone, $C_9H_{14}O$, überführbar waren.

Die Ursache der beobachteten Erscheinung habe ich in erster Linie auf sterische Isomerie zurückzuführen gesucht, ohne selbstverständlich die Möglichkeit des Auftretens che-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 65, 212 (1902).

[2]) Ann. Chem. 284, 331 (1895); 300, 313 (1898); 302, 371 (1898); 315, 279 (1901).

mischer Isomerie aus dem Auge zu verlieren[1]); z. B. a. a. O. S. 386 heisst es: „Nur eine Thatsache scheint gegen physikalische und für chemische Isomerie zu sprechen: das ist das völlig verschiedene Verhalten von rechts- und links-Fenchen gegen Permanganat."

„Könnte nicht d-Fenchen eine Aethylenbindung enthalten und das beständigere l-Fenchen etwa einen leicht sprengbaren Tri- oder Tetramethylenring?"

Und zwar werden diese Erwägungen angestellt, weil man „auf Grund des bisherigen Beobachtungsmaterials" zwar genöthigt sei, die bis dahin charakterisirten Fenchene als physikalisch verschiedene Modificationen eines Kohlenwasserstoffs aufzufassen, aber dann den Schluss ziehen müsse, „dass stereoisomere Substanzen von Permanganat mit verschiedener Leichtigkeit angegriffen werden könnten" — eine Annahme, die natürlich nicht ohne weitere Prüfung zulässig war. Ueberhaupt war eine Fortsetzung der nicht abgeschlossenen Arbeit selbstverständlich.

In der That wurde sofort wieder mit nicht geringem Aufwand von Mühe und auch Kosten eine grössere Menge Fenchen

---

[1]) Ich schalte hier ein erstes Beispiel dafür ein, mit welcher Gewissenhaftigkeit Herr Kondakow citirt.

Dieses Journ. 65, 212 schreibt Herr Kondakow:

. . . „Die Fenchene unterscheiden sich nach Wallach nur nach ihrem Drehungsvermögen, wie es aus folgenden Citaten ersichtlich ist:

„„Dass aus dem l-Fenchylalkohol zwei verschiedene Fenchene entstehen können, von denen das eine die hoch , das andere die niedrig schmelzende Säure giebt (Ann. Chem. 302, 373)"", von diesen entspricht die letztere nach Wallach dem optisch activen und die hochschmelzende Säure dem optisch inactiven (racemischen) Fenchen."

Liest man nun die citirte Stelle nach, so heisst es dort:

„Die niedrig schmelzende Säure — so konnte man denken — ist vielleicht aus activer Verbindung entstanden und selbst activ, die hochschmelzende aber die racemisch inactive Modification. Die Unzulässigkeit dieser Auffassung war indess schnell nachweisbar, denn beide isomeren Säuren erwiesen sich als optisch activ — aber von verschiedener Drehungsrichtung und Intensität."

Man vergleiche hierzu und zu den folgenden Citaten nun auch die Behauptung von Hrn. Kondakow (dies. Journ. [2] 65, 220), „ich hätte sogar die Möglichkeit von chemisch Isomeren negirt." (!)

nach verschiedenen Methoden bereitet[1]) und die Bearbeitung der angeregten Fragen gemeinschaftlich mit Herrn Ed. Neumann begonnen.

Die experimentellen Resultate dieser erneuten Untersuchung sind von Herrn Ed. Neumann in seiner Inaugural-Dissertation niedergelegt, welche schon im Frühjahr 1900 der hiesigen philosophischen Facultät eingereicht ist.[2]) Ich bin erst Ende des Jahres dazu gekommen, die Untersuchung (mit anderen über das Fenchon) für die „Annalen" zusammenzustellen, in denen sie erst 1901 erschien.[3])

Die durch die Arbeit von Neumann und mir (bis Frühjahr 1900) neu ermittelten Thatsachen waren nun u. a. folgende: 1. Die früher gemachte Annahme, dass das Fenchen, welches die bei 138° schmelzende Oxyfenchensäure bei der Oxydation liefert, von Permanganat leichter angegriffen wird als das Fenchen, welches die bei 152° schmelzende Säure giebt, ist nicht mehr haltbar, vielmehr ist anzunehmen, dass den beiden, möglicherweise stereoisomeren Fenchenen gewöhnlich noch ein drittes, leichter oxydirbares Fenchen beigemengt ist, das andere Oxydationsprodukte giebt und daher jedenfalls ein chemisch Isomeres vorstellt.

2. Die beiden isomeren Phorone, $C_9H_{14}O$, welche durch Abbau aus den beiden bereits (durch die Bildung der isomeren Oxyfenchensäuren) genau charakterisirten isomeren Fenchenen gewonnen werden können, geben bei der Oxydation ganz verschiedenartige Produkte. Das lässt aber Zweifel aufkommen, ob man diese beiden Phorone, trotz ihrer grossen Aehnlichkeit, als stereoisomer ansehen darf, ob man sie nicht vielmehr als chemisch isomer betrachten muss.

3. Durch Abbau zur Camphopyrsäure wird die Formel für das D-d-Fenchocamphoron und für die D-l-Oxyfenchensäure völlig sicher gestellt.

Während diese Thatsachen nun, wie gesagt, bereits in der Dissertation von E. Neumann niedergelegt waren, erschien

---

[1]) Darüber s. Ann. Chem. **315**, 380 ff.

[2]) Ed. Neumann, Inaug.-Diss., Göttingen 1900. [„Vorliegende Arbeit wurde von Mai 1898 bis Frühjahr 1900 im Göttinger Univ.-Laboratorium ausgeführt" (S. 4); Tag der Promotion 9. Juli 1900 (S. 2)].

[3]) Ann. Chem. **315**, 273.

in dem am 31. Juli 1900 ausgegebenen Heft des Journ. f. pr. Ch. eine Abhandlung von J. Kondakow u. E. Lutschinin[1]), welche sich auch mit Fenchylchlorid und Fenchen beschäftigt. Aber es werden nur Bildungsweisen und Eigenschaften dieser Verbindungen mitgetheilt, sowie Speculationen über die Constitution auf Grund der von mir angenommenen Fenchon-Formel.

Mit dem Untersuchungsgang unserer, nachgewiesenermaassen vor dem Erscheinen jener abgeschlossenen Arbeit hat die Veröffentlichung von Kondakow und Lutschinin auch nicht das allermindeste gemein.

Trotzdem sich nun jeder von diesem Thatbestand leicht überzeugen kann, veröffentlicht jetzt eben Herr Kondakow einen neuen Artikel über die Fenchene[2]), in welchem er mich unumwunden des Plagiats beschuldigt, indem er sich u. a. zu der Aeusserung versteigt:[3]) „Es ist nicht schwer festzustellen, dass in dieser Abhandlung[4]), welche im Februar 1901 erschien, also ein halbes Jahr nach unseren Untersuchungen, genau dasselbe behandelt wird (!!), sowohl über das Fenchylchlorid als auch das Fenchen, wie in unserer Veröffentlichung, ohne jeden Hinweis auf unsere Arbeit, als ob diese gar nicht vorhanden sei."

Mit etwas grösserem Recht würde ich wohl sagen dürfen, dass Herr Kondakow in seiner ersten, im Juli 1900 erschienenen Arbeit über Fenchylchlorid und Fenchen genau dasselbe behandelt, was ich schon 1898 (s. o.) und früher mitgetheilt habe.

Herr Kondakow versichert uns weiter in dieser seiner zweiten, wesentlich polemischen Abhandlung, dass er[5]) „die Frage über die Zusammensetzung (?) der Haloïdanhydride des Fenchylalkohols und über die Constitution des Fenchens unwidersprechlich entschieden habe" (!). Ebenso ist Herr Kondakow der Ansicht, dass wir erst von ihm gelernt haben, wie sich Bindungsverschiebungen bei dem Entstehen

---

[1]) Dies. Journ. [2] **62**, 1.
[2]) Das. **65**, 412.
[3]) A. a. O. S. 216.
[4]) Ann. Chem. **315**, 273.
[5]) Dies. Journ. [2] **62**, 1.

eines Terpenkohlenwasserstoffs (wie dem Fenchen) gestalten können.[1]) Eine eingehendere Kritik dieser Aussprüche ist überflüssig, aber auf folgende Punkte möchte ich doch hinweisen.

Unsere, bei der Oxydation gemachten Beobachtungen suche ich[2]) mit Hülfe möglicher Fenchen-Formeln zu interpretiren und stelle bei der Gelegenheit eine Formel wieder mehr in den Vordergrund, die ich früher zwar schon in Betracht gezogen hatte, aus bestimmten Gründen aber seiner Zeit noch für wenig wahrscheinlich hielt. Herr Kondakow hat nun gleichfalls, wie gesagt, unter Benutzung meiner Fenchon-Formel Constitutionsformeln für das Fenchen entwickelt, und kommt dabei — natürlich — zu denselben Möglichkeiten. Aber er kann seine Annahmen nicht, wie ich es thue, auf das Verhalten bei der Oxydation stützen — denn derartige Versuche oder andere, welche wirklich die Constitutionsfrage entscheiden können, hat Herr Kondakow ja überhaupt gar nicht ausgeführt! Hingegen erregt es ihn augenscheinlich sehr, in meiner Abhandlung dieselben Fenchenformeln zu finden (es sind sogar noch einige mehr), die er auch ableitet.

Wenn Jemand in die noch in der Entwicklung begriffenen Arbeiten Anderer plötzlich eingreift und sich dann beklagt, wenn die Anderen bei Weiterführung ihrer Versuche inzwischen zu denselben Resultaten gelangt sind, wie er selbst, so macht das wohl schon einen Eindruck, den der Kläger nicht beabsichtigt hat. Im vorliegenden Fall liegen die Dinge aber noch ganz anders.

Hr. Kondakow behauptet, der Inhalt seiner Abhandlung[3]) habe mich dazu veranlasst, die von mir früher für stereoisomer gehaltenen Fenchene jetzt als chemisch isomer zu bezeichnen.[4]) Thatsächlich spielt bei meinen Annahmen aber eine Substanz eine Rolle, die erst gelegentlich unserer letzten Oxydations-

---

[1]) Man vergleiche hierzu u. a. das schon vor 11 Jahren von mir darüber Gesagte [Ber. 24, 1543 (1891)].

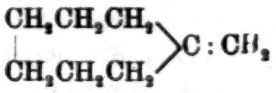
[2]) Ann. Chem. 315, 298—301.

[3]) Dies. Journ. [2] 62, 1.

[4]) Während ich ausdrücklich sage (Ann. Chem. 315, 301): Zunächst wird man bei der schon früher gemachten Annahme, dass es sich hier um Raumisomerie handelt, stehen bleiben (!).

versuche aufgefunden wurde (s. o.), von der „früher" also auch keine Rede sein konnte, deren Gegenwart im Fenchen aber seiner Zeit einen irrthümlichen Schluss bezüglich des Verhaltens der einstweilen nach wie vor für stereoisomer betrachteten Fenchene herbeiführte.

Besonders glaubt ferner Herr Kondakow es rügen zu müssen, dass ich die Fenchenformel mit Aethylenbindung in der Seitenkette, die ich früher für unwahrscheinlich hielt, jetzt doch wieder besonders berücksichtige. Er druckt — worür ich ihm sehr dankbar bin — zum Theil mit fetten Lettern folgenden Satz aus meiner letzten Abhandlung[1]) ab: „Früher habe ich die Annahme der Bildung eines solchen Kohlenwasserstoffs mit semicyklischer Methylenbindung da, wo die Entstehung einer Doppelbindung innerhalb des Kohlenstoffringes möglich erschien, als wenig wahrscheinlich geglaubt verwerfen zu müssen. Nachdem ich aber inzwischen bei anderer Gelegenheit den experimentellen (?) Beweis dafür habe beibringen können, dass die Entstehung gerade dieser Bindung ... unter Umständen sogar bevorzugt wird ... u. s. w.". Ich habe hier nur auf das Fragezeichen aufmerksam zu machen, welches Herr Kondakow meinen Worten hinter „experimentellen" hinzufügt, obgleich ich an der citirten Stelle den Ort angebe[2]), wo ich den experimentellen Beweis für den Bau des synthetisch gewonnen Kohlenwasserstoffs

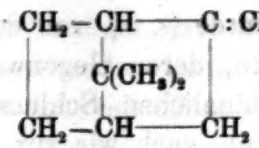


mittheile.

Ferner: Herr Kondakow citirt aus meiner Arbeit die Stelle[3]): „Auch ich habe damals schon bemerkt, dass man diese Formel allenfalls mit der oben mit I bezeichneten für Fenchen vereinigen kann, falls man für die Entstehung der Säure eine Erklärung giebt, wie Baeyer sie für die Bildung von Nopinsäure aus Pinen benutzt. Aber diese Erklärung hat doch etwas Gezwungenes. Viel besser würde sich die Bildung der Oxysäure aus einem Kohlenwasserstoff

---

[1]) Ann. Chem. **315**, 299—300.
[2]) Das. **314**, 159, 160 (1900).
[3]) Das **315**, 299.



ableiten lassen, wie ich a. a. O. schon hervorgehoben habe".

Bei dem a. a. O. erlaubt sich Herr Kondakow die Anmerkung zu machen: „In diesem Citat wird gerade das Gegentheil behauptet". Das Citat[1]) lautet nun:

„Die Oxyfenchensäure ist jedenfalls eine α-Oxycarbonsäure. Eine solche würde sich durchsichtiger aus einem Fenchen ableiten lassen, dem die Gruppirung C_8H_{14}:C:CH_2 zukäme".

Nicht berücksichtigt wird weiter seitens des Herrn Kondakow bei seinen Behauptungen, dass ich seiner Zeit die letztere Formel nur als völlig ausgeschlossen erklärte, falls Fenchen „ohne Umlagerung aus Fenchylchlorid entstände", was anzunehmen „einstweilen" keine Veranlassung vorläge. Nach den inzwischen (u. a. auch von anderen Chemikern bezüglich des Camphens) gemachten Erfahrungen hat sich eben die Sachlage geändert.

Das Angeführte genügt wohl, um mich der Mühe zu entheben, noch weiter auf die letzte Abhandlung des Herrn Kondakow einzugehen, wozu ich viel Raum in Anspruch nehmen müsste.

Aber auf die Beschwerde, dass ich die Abhandlung dieses Journ. 62, 1 nicht citirt hätte, will ich doch antworten. Sachlich war — wie schon oben angedeutet — eine solche Bezugnahme ganz unnöthig, weil unsere Arbeiten längst vor Erscheinen der Abhandlung von Kondakow fertig gestellt waren. Da die Zusammenstellung für die Annalen aber erst später abgesandt ist, so hätte ich ja erwähnen können, dass Herr Kondakow, ohne sich — den bestehenden Gewohnheiten gemäss — mit mir in Verbindung zu setzen, auch über Fenchen und Fenchylchlorid zu arbeiten begonnen habe, und dass einige seiner theoretischen Auffassungen durch unsere Versuche ein Stütze erhielten. Es geschah das nicht, weil ich die Auseinandersetzung gern vermeiden wollte, zu der ich in Folge

[1]) Ann. Chem. **300**, 320.

der Provocation des Herrn Kondakow nun leider doch genöthigt worden bin.

Für sich nimmt zwar Herr Kondakow (den Herren Wagner und Brickner gegenüber) soeben noch[1]) in Anspruch, darauf rechnen zu dürfen, „dass nach bestehender Gewohnheit bei weiterer Bearbeitung einer Frage das Untersuchungsvorrecht gesichert sei".

Wie Herr Kondakow aber selbst verfährt, das hat sich nicht nur soeben gelegentlich der Fenchenfrage, sondern in einer ganzen Reihe anderer Fälle gezeigt, von denen ich nunmehr wenigstens einige festlegen will.

Dieses Journ. **61**, 477 veröffentlicht Herr Kondakow eine Untersuchung über das von mir entdeckte Methylcyklohexanon. In der sehr bemerkenswerthen Einleitung wird — wenn ich ihren Sinn recht verstanden habe — auseinandergesetzt, dass die hydrolytische Spaltung des Pulegons, welche zur Entdeckung des Methylhexanons führte, eigentlich den Arbeiten des Herrn Kondakow zu verdanken ist, weil dieser (wie vor ihm andere Chemiker) das hydrolytische Zerfallen ungesättigter Ketone (wie z. B. des Benzylidenacetons in Aceton und Benzaldehyd) schon vor vielen Jahren beobachtet hatte.

Herr Kondakow reiht an diese merkwürdige Reclamation seine Beobachtungen über das Methylhexanon, wobei mit grosser Breite von mir schon Mitgetheiltes wiederholt wird.

Nun hatte ich in Gemeinschaft mit Tams[2]) u. a. auch die Beobachtung gemacht, dass bei der Reduction von Methylhexanon zu Methylhexanol (wie in so vielen ähnlichen Fällen) als Nebenprodukt ein Pinakon entsteht.

Unsere vorläufige kurze Mittheilung lautet:

„Bei der Reduction des Ketons in ätherischer Lösung[3]) mit Natrium entsteht neben Methylhexanol ein aus Alkohol schön krystallisirender Körper, welcher bei 74° schmilzt, wasserhaltig ist und beim Aufbewahren im Exsiccator oder beim Erwärmen Wasser verliert. Auch durch kurzes Er-

[1]) Dies. Journ. [2] **65**, 206.

[2]) Nach d. Z. d. W. **1897**, S. 315; Chem. Centralbl. **1898**, I, 574.

[3]) Vielleicht kann man auch andere, etwas wasserhaltige Lösungsmittel nehmen.

wärmen mit Essigsäureanhydrid kann man der Verbindung Wasser entziehen. Das wasserfreie Produkt schmilzt bei 101°—102° und ist gemäss der Analyse als Pinakon des Methylhexanons aufzufassen".

Herr Kondakow, der diese Mittheilung kennt und citirt, bekommt bei der Reduction von Methylhexanon neben dem Hexanol nun gleichfalls eine krystallinische Substanz, welche bei 73° schmilzt, wasserhaltig ist, und beim Aufbewahren im Exsiccator Wasser verliert und dann bei 93° bis 94° schmilzt.[1])

Dann heisst es weiter: „Die angeführten Daten ermöglichen noch nicht, eine richtige Annahme über die Natur dieses Körpers zu machen, jedenfalls steht aber fest, dass diese krystallinische Substanz keine Aehnlichkeit hat mit den von Wallach für das Methylcyklohexanon angegebenen Condensationsprodukten, . . . ebenso auch nicht mit den Produkten der Condensation, die bei der Reduction des Ketons mit metall. Natrium in alkoholischer Lösung entstehen. Nach den uns zur Verfügung stehenden Ergebnissen glauben wir, dass dieser Körper aller Wahrscheinlichkeit nach ein Pinakon ist . . . Die weiteren von uns ausgeführten Untersuchungen des krystallinischen Körpers werden sein Verhalten erklären. Die Arbeiten über obigen Gegenstand werden von uns fortgesetzt".

Einen noch lehrreicheren Einblick in die Methode, welche Herr Kondakow bei seinen Veröffentlichungen befolgt, gewinnt man bei der (sehr zu empfehlenden) aufmerksamen Lectüre seiner Abhandlung (1897): „Ueber einen neuen Fall der Isomerisation des Dihydrocarvons zu Carvenon".[2])

Die Geschichte des Carvenons ist bekannt.

Die Verbindung wurde von mir 1893 als Abwandlungsprodukt des Terpineols zuerst aufgefunden.[3]) Eine Darstellungsmethode habe ich aber erst 1895 angegeben, indem ich zeigte, dass „Bihydrocarvon durch verdünnte Säuren glatt in Carvenon übergeführt werden kann."[4])

---

[1]) Wahrscheinlich noch nicht ganz wasserfrei.
[2]) Dies. Journ. [2] 56, 248.
[3]) Ann. Chem. 277, 122.
[4]) Ann. Chem. 286, 130.

Die leichte Ueberführbarkeit des Carvenons in Tetrahydrocarveol (Carvomenthol) war schon gelegentlich seiner Entdeckung aufgefunden[1]), so dass die Ueberführung von Bihydrocarvon in Carvomenthol also auch längst in einer Weise zu verwirklichen ist, die wenig zu wünschen übrig lässt. Viele Kilo des letzteren sind hier und anderwärts auf diesem Wege bereitet. Mit diesen Daten vor Augen muss man nun die Abhandlung von Herrn Kondakow lesen.

Er steckt sich das Ziel Carvomenthol zu gewinnen. Nun werden die verschiedenen Bildungsweisen von Carvomenthol und Carvenon abfällig kritisirt (die bekannte Darstellungsmethode für Carvenon wird aber an dieser Stelle nicht erwähnt)[2]), worauf es heisst: „Aus dem bisher Gesagten kann man sich leicht überzeugen, dass alle erwähnten Methoden mehr oder weniger wesentliche Nachtheile haben, wovon wir uns recht oft bei der Bereitung des Tetrahydrocarveols überzeugen konnten. In Folge dessen bemühten wir uns natürlich, diese Methoden . . . durch eine bessere zu ersetzen. Unser Versuch in letzter Richtung wurde . . . von Erfolg gekrönt . . . Als Ausgangsmaterial für die Bereitung des Carvomenthols diente uns das Dihydrocarvon".

Nun wird gezeigt, dass Dihydrocarvon sich durch Bromwasserstoff in Carvenon verwandeln lässt. (In die mit Petroläther verdünnte Lösung wird bei —20° trockner Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, dann nach verschiedenen Operationen im Vacuum fractionirt). Erst jetzt wird ganz beiläufig bemerkt (was bei der Kritik der bekannten Methoden mit Stillschweigen übergangen war), „dass das Dihydrocarvon unter der Einwirkung von Bromwasserstoff in ähnlicher Weise isomerirt wird wie durch Einwirkung von concentrirter (v. Baeyer) und verdünnter Schwefelsäure (Wallach)".

Endlich wird das mit Bromwasserstoff gewonnene Carvenon „nach der Methode von Wallach" zu Tetrahydrocarveol (Carvomenthol) reducirt.

Das Resumé aber lautet: „Aus dem Vorhergehenden können wir vorläufig den Schluss ziehen, dass das von uns (!)

---

[1]) Ann. Chem. 277, 131.

[2]) Dass Herr Kondakow sie aber kennt, zeigt sich nachher.

gefundene Verfahren zur Ueberführung von Dihydrocarvon in Tetrahydrocarveol von allen bis jetzt bekannten das billigste, einfachste und bequemste ist". Dieselbe Versicherung wird in einer folgenden Abhandlung wiederholt.[1])

Wie man sieht, beruht das Neue in dem ganzen Verfahren darauf, dass das Dihydrocarvon, statt billig und einfach durch Schwefelsäure, theuer und unbequem[2]) mit trockenem Bromwasserstoff in Carvenon verwandelt wird.[3])

Aber ich kann hier abbrechen. Niemand wird Herrn Kondakow daran hindern können und wollen, die Bedeutung seiner eigenen Versuche sehr hoch und die seiner Fachgenossen sehr niedrig einzuschätzen. Wenn aber Herr Kondakow, wie in seiner letzten Abhandlung, damit beginnt, einen Chemiker, in dessen Arbeitsthemata er seit längerer Zeit in einer die bestehenden Gewohnheiten sehr verletzenden Weise eingreift, noch dazu zu verunglimpfen, so verlangte das wenigstens eine einmalige deutliche Zurückweisung.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **60**, 260.

[2]) Oder sollte, ähnlich wie die für den Versuch nöthige Temperatur von $-20°$, auch Bromwasserstoff in Dorpat viel billiger sein als anderwärts?

[3]) Dass sich derartige Inversionen (z. B. von Dipenten in Terpinen, von Thujon in Isothujon) statt mit Schwefelsäure auch mit Halogenwasserstoffsäure vollziehen lassen, habe ich längst nachgewiesen. Man findet aber bei Benutzung der letzteren fast immer Schwierigkeiten, die entstehenden Produkte ganz halogenfrei zu erhalten.

Zur Alkoholsynthese;

von

P. Fritzsche.

In den Comptes rendus 128, S. 862 veröffentlichte Herr Berthelot eine Notiz: Sur la synthèse de l'alcool. Er sagte darin, dass die Geschichte der Alkoholsynthese in einigen Werken entstellt sei, indem man Herrn Hennel als den Urheber derselben anführe. Herr Hennel habe die Beobachtungen, die man ihm zuschreibe, nicht gemacht und habe nie beansprucht diese Entdeckung gemacht zu haben.

Die Veröffentlichung des Herrn Berthelot ist Veranlassung geworden, dass in dem ersten Ergänzungsbande zu Beilstein's Handbuch S. 72, Zeile 28 v. o. eine „Berichtigung" aufgenommen wurde, die sich auf den ersten Band der dritten Auflage, S. 222, Zeile 14 v. o. bezieht.

Wir wollen die hier in Frage kommenden Litteraturstellen zusammenstellen, um dem Leser die Möglichkeit zu bieten, sich selbst ein Urtheil darüber zu bilden, ob es Recht ist, Herrn Hennel das Verdienst an der Entdeckung der Alkoholsynthese so rundweg abzusprechen, wie es Herr Berthelot thut.

Herr Hennel beschreibt 1827 Versuche über die Weinschwefelsäure und kommt zu dem Ergebniss, dass in dieser Verbindung ein Kohlenwasserstoff enthalten sein müsse, der die Fähigkeit besitze, die Schwefelsäure theilweise zu sättigen. Seine Arbeit, die ziemliches Aufsehen erregt zu haben scheint, wurde sowohl in das Philosoph. Magazine wie in die Philosoph. Transactions aufgenommen und es lautet nach der Uebersetzung in Pogg. Ann. 9, S. 21 die hier besonders interessirende Stelle wie folgt:

„Als ich diese Resultate Herrn Faraday mittheilte, gab er mir eine Portion Schwefelsäure, in welche bei seinem Versuchen über die Produkte der Zersetzung des Oeles durch Hitze ölbildendes Gas geleitet worden war. Sie hatte ungefähr das 80fache ihres Volumens an Gas absorbirt, eine

dunkelbraune Farbe und einen dem Weinöle ähnlichen Geruch erlangt. Sie wurde mit kohlensaurem Kali gesättigt, sorgfältig zur Trockne verdampft und die trockene Masse mit Alkohol digerirt. Aus der alkoholischen Lösung wurde eine geringe Menge eines Salzes erhalten, dass die Krystallform und die allgemeinen Kennzeichen des schon von mir beschriebenen Salzes besass. (Schwefelweinsaures Kali).

Es scheint demnach, dass der Kohlenwasserstoff, welcher aus gleichen Proportionalen, oder dem Gewichte nach aus 6 Kohlenstoff und 1 Wasserstoff besteht, ein Vermögen hat, sich mit Schwefelsäure zu verbinden und dass derselbe, er mag zuerst entwickelt und darauf verbunden sein, wie beim Oel bildenden Gase oder aus anderen Verbindungen, wie vom Alkohol, abgeschieden, dennoch genau dieselbe Verbindung, nämlich Weinschwefelsäure liefert.

Im Jahre 1828 schreibt Herr Hennel[1]):

„Wenn Aether und Schwefelsäure zusammen erhitzt werden, so finden sich Weinöl und Schwefelweinsäure unter den entstandenen Produkten und da diese Schwefelweinsäure bei Verdünnung leicht in Alkohol und Schwefelsäure zersetzt wird, so liefert dies ein Mittel, Aether in Alkohol zu verwandeln. So lässt sich dann nach Belieben Aether in Alkohol und Alkohol in Aether umbilden, wenn man den Kohlenwasserstoff dieser Substanzen in jenen besonderen Zustand versetzt, welchen er bei der Verbindung mit der Schwefelsäure zu Weinschwefelsäure annimmt. Wir können selbst noch weiter gehen und entweder Alkohol oder Aether bilden, wenn wir ölbildendes Gas als die Kohlenwasserstoffbase gebrauchen; denn ich habe in meinem letzten Aufsatze gezeigt, dass ölbildendes Gas bei Verbindung mit Schwefelsäure Schwefelweinsäure bildet, und die so gebildete Säure bringt je nach den Umständen entweder Aether oder Alkohol hervor".

Es ist also durchaus unzulässig anzunehmen, Herr Hennel habe seiner Beobachtung keine Bedeutung beigemessen und sie aus diesem Grunde nicht weiter verfolgt. Sie stand so sehr in Uebereinstimmung mit seiner Anschauung über die Beziehungen, die zwischen Aethylen und Alkohol bestanden,

---

[1]) Pogg. Ann. 14, 282.

dass er in den Fehler verfiel, sie als völlig feststehend zu betrachten, ohne weitere Untersuchungen anzustellen. Jemand, der später über diesen Gegenstand arbeitete, konnte aber doch nur durch gründlichere Untersuchungen Hennel's Ansichten und sein Versuchsergebniss bestätigen oder widerlegen. Auch macht Hennel ausdrücklich Anspruch auf die Entdeckung des Weges, der vom Aethylen zum Alkohol führt.

Welche Bedeutung der Hennel'schen Entdeckung von anderer Seite beigelegt wurde, geht aus folgenden Worten Liebig's[1]) hervor: ..... „Diese schöne Betrachtungsweise wurde von Dumas und Boullay in ihrer schönen Arbeit über die Aetherarten angenommen und zu einer umfassenden Theorie ausgebildet, nachdem schon vor diesen Chemikern Hennel in seiner Arbeit über das Weinöl und die Weinschwefelsäure zu beweisen gesucht hatte, dass die Weinschwefelsäure eine Verbindung sei von ölbildendem Gase mit Schwefelsäure".

Und später auf S. 7 derselben Abhandlung:

„Einen dritten entscheidenden Beweis gegen die neue Anschauung liefert die Erfahrung Hennel's, nach welcher er aus Schwefelsäure, die ihr 80faches Volumen ölbildendes Gas absorbirt hatte, eine gewisse Quantität weinschwefelsaures Kali erhalten hat".

Für Liebig war die Sache so wichtig, dass er sogleich selbst einen Versuch anstellt. Auf Grund seines Versuches, dessen negatives Resultat nicht recht erklärlich erscheint und nicht mehr widerlegt zu werden braucht, kam er zu der Ansicht, dass Aethylen überhaupt keine Affinitäten zu Schwefelsäure habe, sich nur darin auflöse wie etwa in Wasser, denn Schwefelsäure könne ja nur das 1,4fache seines Volumens an diesem Gase aufnehmen.

Aus obigen Citaten geht beiläufig hervor, dass die Angabe in dem Referate[2]) über Herrn Berthelot's historische Notiz uncorrekt ist. Dort ist gesagt, Liebig erwähne die Hennel'schen Versuche nicht in seiner „ausführlichen Abhandlung" Ann. 9, S. 8. Herr Berthelot drückt sich vor-

[1]) Ann. Chem. 9, 2.
[2]) Chem. Centralbl. 1899, I, S. 1018.

sichtiger aus, er sagt Liebig habe die Hennel'schen Arbeiten nicht erwähnt „dans ses libres".

Nahezu 30 Jahre später unternimmt Herr Berthelot[1]) Versuche über das Verhalten des Aethylens gegen Schwefelsäure. Er entwickelt dieselben Ansichten wie Herr Hennel über die Beziehungen zwischen Aethylen und Alkohol, vermeidet aber durchaus den Leser auf die Arbeiten dieses Autors hinzuweisen, obgleich er sonst reichlich Litteraturangaben bringt. Dass ihm trotzdem diese Hennel'schen Arbeiten nicht unbekannt gewesen sind, geht aus S. 396, Zeile 4 v. u. hervor, wo er den Namen Hennel im Text in Paranthese setzt bei Besprechung des Verhaltens verdünnter Weinschwefelsäure. Was es aber mit diesem Hennel für eine Bewandtniss habe, was er etwa sonst über den Gegenstand gearbeitet oder geschrieben und wo sich diese Arbeiten vorfinden, erfährt der Leser nicht.

Zu der Zeit, als Herr Berthelot seine Untersuchung über das Aethylen ausführte, wäre eine Besprechung der Hennel'schen Behauptung und ein directer Hinweis auf seine Arbeit unbedingt erforderlich gewesen, wenn der böse Schein vermieden werden sollte.

Die im ersten Bande des Beilstein'schen Handbuches dritte Auflage, S. 222, Zeile 14 v. o. enthaltene Aufgabe, wonach wir Herrn Hennel die Kenntniss der Reactionsgleichungen verdanken: $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5OSO_3H$ und $C_2H_5OSO_3H + H_2O = H_2SO_4 + C_2H_5OH$, besteht daher doch wohl zu Recht.

[1]) Ann. de chim. et de phys. [3] **43**, S. 385 u. flgd.

Berichtigungen.

Bd. **65**, S. 163, Z. 15 v. ob. lies 21 Grm. statt 41 Grm.
„ „ S. 301, Z. 6 v. ob. lies C_{10} statt C_{15}.
„ „ S. 301, Z. 10 u. 21 v. ob. lies -äthylchinolon statt -methylchinolon.
„ „ S. 303, letzte Zeile, lies Moskau statt Petersburg.

GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.
JUL 10 1902

Geschlossen am 12. Juni 1902.

1902. No. 12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 65.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1902.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 24 ℳ.*